

Herstellung und Untersuchung zirkoniumbasierter Oxide als Dielektrika zur Anwendung in dynamischen Halbleiterspeichern

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Physik

eingereicht an der
Mathematisch-Wissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Phys. Matthias Grube

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Wissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Stefan Hecht, Ph.D.

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. T. Masselink
2. Prof. Dr. H. Riechert
3. Prof. Dr. Fornari

eingereicht am: 12.02.2013

Tag der mündlichen Prüfung: 29.07.2013

Abstract

The ongoing enhancement of the integration density in the semiconductor industry is naturally connected to a decrease of the device sizes. In the case of capacitors of dynamic random access memory cells (DRAM), the downscaling of the device footprint eventually led to a decrease of the capacitor plate area. The distance between those plates needed to be shrunken in the same way, in order to keep the total capacitance constant. This, in turn, led to an increase of the leakage currents through the insulating dielectric layer, which could not be ignored any more. Three dimensional capacitor structures were explored to keep a sufficient capacitance for storing the information. Two main strategies were pursued, the "stacked capacitor" and the "trench" technology. The former employs a geometrical extension above the substrate, whereas the "trench" approach is based on etching trenches into the substrates. The *Qimonda* company was the last one applying the "trench" technology. After its insolvency, the "stacked capacitor" concept is used solely. Meanwhile, the enhancement of the three dimensional extension reaches such high aspect ratios of the footprint versus the capacitor height, that technological limits are hit again. The replacement of the conventional dielectric SiO_2 by a dielectric with a higher permittivity would enable the possibility to keep the aspect ratio feasible. Whereas the dielectric can still be kept at a moderate thickness with reasonable leakage currents. First steps in this direction were made by the nitridation of SiO_2 and the introduction of Si_3N_4 as well as laminates of oxid and nitride. However, the enhancement of the κ -value by Si_3N_4 with its κ of 7 was modest. Therefore, an extensive material screening for an alternative dielectric was launched. One of the goals of the presented work is to join the search and make a contribution to the global screening activities. In order to fulfil this purpose, two processes were developed and optimized to grow multi-component oxides with molecular beam deposition as well as co-sputter deposition by using multiple sources simultaneously. This is the basis to perform a screening of a broad variety of dielectrics consisting of many different elements and allows a deliberate manipulation of the electrical and structural properties by controlling their composition. The focus of this work was set to a detailed physical and electrical characterization of the $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ system with a varying stoichiometry ranging from pure ZrO_2 to SrZrO_3 .

The permittivity of amorphous ZrO_2 was determined to be $\kappa = 22$, whereas just very thin films stayed amorphous during the deposition at a temperature ranging from room temperature to 100°C . Especially films deposited by sputtering exhibited a distinct crystallinity with increasing film thickness even before

a post deposition anneal (PDA). The crystalline phases were a mixture of the monoclinic and cubic/tetragonal crystal structure. The complete crystallization was achieved during a PDA at 350°C. This increased the κ -value of thin films to 30. It will be shown, that the phase mixture and consequently the permittivity depends on the film thickness.

The admixture of less than 24 % Sr stabilizes the cubic phase of ZrO_2 . At the same time, the crystallization temperature is increased to a range from 650°C to 800°C, depending on the Sr content. A gradual transition from the ZrO_2 phase via a coexistence of the ZrO_2 and SrZrO_3 phases to the pure SrZrO_3 phase was observed by increasing the Sr content. The permittivity of amorphous SrZrO_3 is approximately 19, whereas crystalline SrZrO_3 exhibits a $\kappa \approx 31$. In some cases, the leakage current densities of ZrO_2 and SrZrO_3 films were too high for DRAM applications. It was possible to decrease those currents drastically by developing a new healing process. The high permittivity in addition with the improved leakage current densities led in the case of ZrO_2 to a minimum capacitance equivalent thickness of $CET = 1.2 \text{ nm}$ and in the case of SrZrO_3 to a $CET = 1.4 \text{ nm}$, which still fulfil the DRAM leakage current density limit of $J \leq 1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Those values are much lower than the thinnest theoretically possible films of the conventional SiO_2 or Si_3N_4 . Therefore, it will be shown, that ZrO_2 and SrZrO_3 are potential substitutes.

Kurzzusammenfassung

Aufgrund der voranschreitenden Erhöhung der Integrationsdichte in der Halbleiterindustrie mussten zwangsläufig die Dimensionen der elektronischen Bauteile verkleinert werden. Zum Beispiel führte im Falle der Kondensatoren in dynamischen Halbleiter-Speicherzellen (DRAM) die fortwährende Miniaturisierung der Zellengrundfläche zu einer Reduzierung der Flächen der Kondensatorplatten. Um die Kapazität konstant zu halten, musste zwangsläufig eine Verringerung des Plattenabstandes vorgenommen werden, was wiederum ab einem gewissen Punkt mit einer nicht mehr zu ignorierenden Erhöhung der Leckströme in den isolierenden Schichten verbunden war. Um weiterhin eine Kapazität zu gewährleisten, welche ein Speichern der Informationen möglich macht, wurden dreidimensionale Plattenstrukturen eingeführt und so die Kondensatorfläche konstant gehalten. Hierbei wurden im Wesentlichen zwei Strategien verfolgt, die sogenannte „stacked capacitor“ sowie die „trench“ Technologie. Erstere beruht auf einer geometrischen Erweiterung des Kondensators oberhalb des Substrates, während man im „trench“-Ansatz Gräben in das Substrat ätzt. Nach der Insolvenz des *Qimonda*-Konzerns, welcher als letzter noch die „trench“-Technologie verwendete, wird heutzutage ausschließlich das „stacked capacitor“-Konzept verwendet. Mittlerweile wurde durch das Vorantreiben der dreidimensionalen Erweiterung bereits solch hohe Aspektverhältnisse zwischen Kondensatorgrundfläche und -höhe erreicht, dass auch dies nun an technologische Grenzen stößt. Aus diesem Grund wird nach neuen Dielektrika mit hoher Dielektrizitätszahl geforscht. Diese bieten die Möglichkeit die Aspektverhältnisse in einem machbaren Maß zu realisieren und gleichzeitig den Plattenabstand moderat zu halten, so dass die Leckströme auf einem akzeptablen Niveau bleiben. Einige erste Schritte in diese Richtung wurden bereits getan. Um die Dielektrizitätszahl zu erhöhen, wurde SiO_2 nitridiert beziehungsweise durch Si_3N_4 oder ein Oxid-Nitrid-Mehrlagensystem ersetzt. Jedoch ist die Steigerung der Dielektrizitätszahl durch Si_3N_4 mit einem ϵ_r von 7, eher mäßig. Eines der Ziele dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zu der umfangreichen und mit viel Anstrengung vorangetriebenen Vorauswahl der potentiellen Kandidaten alternativer Dielektrika für die Anwendung in Kondensatoren zukünftiger DRAM-Speicherzellen zu leisten. Um dies zu ermöglichen, wurden für das Wachstum mehrkomponentiger Oxide Abscheideprozesse unter Verwendung der Molekularstrahldeposition sowie der Ko-Sputterdeposition durch das simultane Betreiben mehrerer Quellen entwickelt und optimiert. Dadurch wurde zum einen der Grundstein gelegt, um ein weites Spektrum an Dielektrika, welche aus den verschiedensten Elementen bestehen können, herzustellen und zum anderen ist es möglich deren Konzentrationen zu

variieren, wodurch die verschiedenen elektrischen und strukturellen Eigenschaften bewusst manipuliert werden können. Im Speziellen wurde hier das mit Bezug auf DRAM-Anwendungen bisher wenig untersuchte $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -System mit variierender Zusammensetzung vom reinen ZrO_2 bis hin zum SrZrO_3 durch eine detaillierte physikalische und elektrische Analyse charakterisiert.

Die Dielektrizitätszahl des amorphen ZrO_2 wurde auf $\epsilon_r = 22$ bestimmt, wobei nur sehr dünne Schichten während der Abscheidung bei Wachstumstemperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C vollständig amorph bleiben. Besonders gesputterte Schichten zeigen mit zunehmender Schichtdicke im unbehandelten Zustand eine ausgeprägte Kristallinität, welche aus einer Mischung der monoklinen und der kubischen bzw. tetragonalen Phase besteht. Durch die vollständige Kristallisation des ZrO_2 , welche mittels einer nachträglichen thermischen Behandlung bei einer Temperatur von ca. 350°C von staten geht, erhöht sich die Dielektrizitätszahl dünner Schichten auf ca. 30. Es konnte gezeigt werden, dass die Phasenanteile und somit auch die Dielektrizitätszahl von der Schichtdicke bzw. der Korngröße abhängt.

Das Beimischen von weniger als 24 % Sr stellte sich als eine Möglichkeit heraus, die kubische Kristallphase des ZrO_2 auch für dickere Schichten zu stabilisieren. Gleichzeitig erhöht sich hierbei die Kristallisationstemperatur abhängig von der Stöchiometrie auf 650°C bis 800°C , weshalb die Schichten nach der Abscheidung bei Raumtemperatur amorph sind. Mit wachsendem Sr-Gehalt wurde ein gradueller Übergang von der reinen ZrO_2 -Phase über eine Mischung aus ZrO_2 - und SrZrO_3 -Phasen in die reine SrZrO_3 -Phase festgestellt. Die Dielektrizitätszahl des amorphen SrZrO_3 beträgt $\epsilon_r \approx 19$, während kristallines SrZrO_3 ein ϵ_r von ca. 31 erreichte. Die für DRAM-Anwendungen zum Teil zu hohen Leckstromdichten sowohl der ZrO_2 - als auch der SrZrO_3 -Schichten konnten durch die Entwicklung eines neuen Ausheilverfahrens deutlich verbessert werden. Aufgrund der hohen Dielektrizitätszahl in Verbindung mit gesenkten Leckströmen konnte für ZrO_2 eine minimale kapazitätsäquivalente Dicke von $CET = 1,2\text{ nm}$ und für SrZrO_3 eine $CET = 1,4\text{ nm}$ erreicht werden, welche der DRAM-Grenze für Leckstromdichten von $J \leq 1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ genügen. Diese Werte sind deutlich niedriger als die theoretisch mögliche Dicke des klassischen SiO_2 beziehungsweise Si_3N_4 , wodurch sowohl ZrO_2 als auch SrZrO_3 ihr Potential, als Alternative zu dienen, unterstreichen.

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy)
ALD	Atomlagendeposition
Al	Aluminium
C-AFM	engl.: „conductive AFM“
CET	kapazitätsäquivalente Dicke (engl.: Capacitance Equivalent Thickness)
CNL	Ladungsneutralitätsniveau (engl.: charge neutrality level)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapour deposition)
CV-Messung	spannungsabhängige Kapazitätsmessung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRAM	dynamischer RAM (engl.: dynamic random access memory)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. Electron Energy Loss Spectroscopy)
GID	Röntgendiffraktometrie bei streifendem Einfall (engl.: Grazing Incidence Diffraction)
HRTEM	hochauflösendes TEM
HT-GID	Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie bei streifendem Einfall

HT-Zelle	Hochtemperatur-Effusionszelle
IC	integrierter Schaltkreis (engl.: integrated circuit)
ITRS	engl.: International Technology Roadmap for Semiconductors
IV-Messung	spannungsabhängige Strommessung
MBD	Molekularstrahldeposition (engl.: molecular beam deposition)
MBE	Molekularstrahlepitaxie (engl.: molecular beam epitaxy)
MIM	Metall-Isolator-Metall
MOD	Metall-Organische-Dekomposition
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (engl.: metal-oxide-semiconductor field-effect transistor)
PLD	gepulste Laserdeposition
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapour deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgen-Fluoreszenz-Analyse
Si	Silizium
Si₃N₄	Siliziumnitrid
Sr	Strontium
SrZrO₃	Strontiumzirkonat
TEM	Transmissionselektronen-Mikroskopie
TiN	Titannitrid

UHV	Ultrahochvakuum
VC	glasartiger Kohlenstoff (engl.: vitreous carbon)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRR	Röntgen-Reflektometrie (engl.: X-Ray reflectometry)
ZrO₂	Zirkoniumdioxid

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Materialeigenschaften von Dielektrika mit hoher Dielektrizitätszahl	7
2.1.1	Elektrische Eigenschaften	7
2.1.2	Kristallstruktur von ZrO_2 und SrZrO_3	20
2.2	Wachstum dünner Schichten durch physikalische Gasphasenabscheidung	28
2.2.1	Molekularstrahldeposition	30
2.2.2	Kathodenzerstäubung	34
3	Anlagen und experimentelle Durchführung	37
3.1	Substratpräparation	37
3.2	Herstellung von Dielektrika	38
3.2.1	Molekularstrahl-Deposition	38
3.2.2	Kathodenzerstäubung	47
3.3	Thermische Behandlung nach der Abscheidung	52
3.3.1	Kristallisationsexperimente	53
3.3.2	Ausheilexperimente	56
3.4	Abscheidung der Deckelektroden	58
3.5	Schichtcharakterisierung	63
3.5.1	Oberflächenanalyse	63
3.5.2	Schichtdickenbestimmung	65
3.5.3	Chemische Analyse	68
3.5.4	Strukturanalyse	69
3.5.5	Elektrische Charakterisierung	73
4	Ergebnisse und Diskussion	77
4.1	Zirkoniumdioxid ZrO_2	78
4.1.1	Herstellung von ZrO_2 mittels Molekularstrahl-Deposition unter Verwendung dreier unterschiedlicher Ansätze	78
4.1.2	Herstellung von ZrO_2 mittels Kathodenzerstäubung	86

4.1.3	Die Kristallisation des ZrO_2	89
4.1.4	Ausheilexperimente an ZrO_2	93
4.1.5	Die Unterscheidung der tetragonalen von der kubischen Phase des ZrO_2 mit einer Labor-Röntgenquelle	97
4.1.6	Zusammenfassung ZrO_2	101
4.2	Strontiumzirkonat $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$	105
4.2.1	Herstellung von $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ mittels Molekularstrahl-De- position unter Verwendung von Ko-Verdampfung	105
4.2.2	Herstellung von $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ mittels Kathodenzerstäubung	111
4.2.3	Kristallisationsexperimente mit $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$	118
4.2.4	Ausheilexperimente mit $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$	127
4.2.5	Bestimmung der kristallinen Phase und Gitterparameter des SrZrO_3	138
4.2.6	Zusammenfassung SrZrO_3	143
5	Zusammenfassung und Ausblick	149
Anhang		159
A.1	Reinigungsprozedur eines in Öl verpackten Sputtertargets	159
A.2	Zusätzliche Anmerkungen zur Abscheidung der Deckelektroden .	163
A.3	Weitere Betrachtungen zur spannungsabhängigen Kapazitätsmes- sung	166
A.3.1	Die Wahl zwischen Parallel- oder Serienmodell	166
A.3.2	Verzögerungszeit	169
A.3.3	Die Notwendigkeit einer Rückseitenmetallisierung	169

1 Einleitung

Elektronische Bauteile und Schaltungen sind, wenn auch größtenteils nicht direkt sichtbar, in der heutigen, hochtechnisierten Welt von immenser Wichtigkeit. Sie berühren unser tägliches Leben mit steigender Intensität, da sehr viele Aktivitäten durch technische Hilfsmittel unterstützt bzw. durch Automatisierung stark erleichtert oder gar ersetzt werden. Besonders deutlich wird dies an dem Beispiel, dass selbst im Privatkundenbereich eine enorme Integration der Informationstechnologie vollzogen wurde und ständig vorangetrieben wird. Ein zentraler Punkt dieser Technologie sind die auf Silizium (Si) basierenden integrierten Schaltkreise (IC), wobei nicht nur die Strom führenden, sondern auch die isolierenden Materialien, die Dielektrika, wichtig sind. Das Standarddielektrikum war in der Vergangenheit SiO_2 , das natürliche Oxid des Si, welches jedoch im Zuge der voranschreitenden Integrationsdichte mehr und mehr durch alternative Oxide ersetzt werden muss (Izyumskaya et al. 2009, Wu et al. 2008, Wilk et al. 2001). Die wichtigsten Anwendungsgebiete sind Gate¹-Dielektrika in Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (kurz *MOSFET* vom Englischen: metal-oxide-semiconductor field-effect transistor), Kondensatordielektrika in dynamischen RAM (kurz *DRAM* vom Englischen: dynamic random access memory) oder Kondensatoren als passive *on-chip* Bauelemente in Hochfrequenzschaltungen für die Signalübertragung (ITRS 2011), um nur einige Beispiele zu nennen. In dieser Arbeit wurden im Speziellen Oxide als alternative Dielektrika mit hoher Dielektrizitätszahl für die DRAM-Anwendung² hergestellt und untersucht. Der prinzipielle Aufbau einer einzelnen DRAM-Speicherzelle ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Speicherkondensator C_s , der die Information in Form von Ladungen speichert, und einem Transistor Tr, der den Kondensator mit der Bitleitung verbindet und so als Schalter zum Beschreiben und Auslesen dient. Das Gate des Transistors ist mit der Wortleitung

¹Gate ist der gebräuchlichere, englische Fachbegriff für *Gatter*.

²Die Untersuchungen und Entwicklungen fanden im Rahmen der Zusammenarbeit mit dem ehemaligen Speicherhersteller Qimonda Dresden GmbH statt. Die Qimonda Dresden GmbH und die Qimonda AG gingen im Frühjahr 2009, während sich die Experimente zu dieser Arbeit bereits in einem fortgeschritten Zustand befanden, aufgrund des hart umkämpften Speichermarktes insolvent. Die starke Konkurrenz ist ein Hauptantriebsfaktor für die rasante Weiterentwicklung der Integrationsdichte.

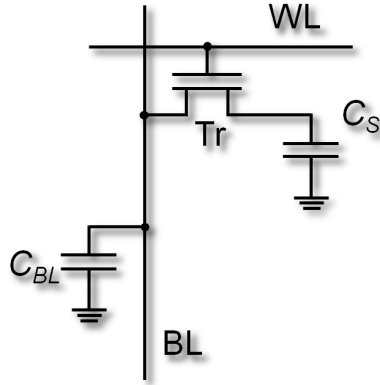


Abbildung 1.1: Vereinfachtes Schaltbild einer DRAM-Speicherzelle: Mittels der Wortleitung WL kann der Kondensator C_s an die Bitleitung BL angeschlossen werden. Dadurch wird die Information ausgelesen oder durch Laden bzw. Entladen gespeichert. C_{BL} ist die Kapazität der Bitleitung. Entnommen aus Waser (2003).

verbunden. Durch Anlegen einer Spannung V_{WL} an die Wortleitung schaltet er den Kondensator auf die Bitleitung, welcher durch die Spannung V_{BL} geladen bzw. entladen wird. Nach dem Öffnen des Schalters bleibt die Information auf dem geladenen Kondensator als „1“ oder entladenen als „0“ gespeichert. Beim Auslesen der Information wird der Kondensator wieder an die Bitleitung geschlossen und die Ladungen teilen sich zwischen dem Speicherkondensator C_s und der Kapazität der Bitleitung C_{BL} auf. Die Spannungsänderung wird von einem Leseverstärker detektiert und zur Weiterverarbeitung verstärkt. Da die Sensitivität des Verstärkers begrenzt ist und die Bitleitung aus ökonomischen Gründen möglichst lang sein sollte, muss der Speicherkondensator eine bestimmte minimale Kapazität C_s besitzen. Durch den Lesevorgang ist die Information nicht mehr gespeichert, weshalb der Auswahltransistor geöffnet bleiben und der ursprüngliche Ladungszustand von C_s wiederhergestellt werden muss. Erst dann ist der Lesezyklus vollständig abgeschlossen. DRAM-Zellen sind sogenannte *flüchtige* Speicher, weil die gespeicherten Informationen nach dem Abschalten der Stromversorgung verloren gehen. Zusätzlich tritt, während der Speicherkondensator von der Bitleitung getrennt ist, eine allmähliche Entladung auf, welche durch Leckströme verursacht wird. Das bedeutet, die Information muss durch einen sich wiederholenden Wiederbeschreibungszyklus (Refresh, aus dem Englischen übernommener Fachbegriff) erneuert werden. Die Zeit zwischen

den Zyklen beträgt bei aktuellen Speicherzellen 64 ms (ITRS 2011). Sie richtet sich im wesentlichen nach den Zeitkonstanten der Kondensatoren für die Lade-/Entladevorgänge und der Speicherverwaltung (Taktung von Lese-, Schreib-, Refreshzyklen). Das führt uns neben der minimalen Kapazität automatisch zu der weiteren wichtigen Kenngröße des maximalen Leckstromes. Dieser Strom kann noch toleriert werden, bevor die gespeicherte Information innerhalb eines Refreshzyklus nicht mehr auswertbar ist. Mit voranschreitender Erhöhung der Speicherdichte wurden und werden folglich die Dimensionen der Bauteile ständig verkleinert. Das bedeutete im Wesentlichen eine Verkleinerung der Kondensatorgrundfläche, woraufhin die Kapazität C_s sinkt. Zur Kompensation wurde nach Gleichung 2.5 (siehe Kapitel 2) der Abstand der Kondensatorplatten sukzessive verringert und die Flächen durch den Wechsel von planaren zu komplizierteren 3-dimensionalen Geometrien wieder vergrößert. Wird der Abstand d_{SiO_2} zu stark verringert, erwachsen die Leckströme, verursacht durch direkte Tunnelmechanismen, zu einem ernstzunehmenden Problem (Waser 2003). Eine Lösung hierfür ist das Einführen neuer alternativer Dielektrika mit höherer Dielektrizitätszahl als SiO_2 , wodurch der Plattenabstand d_{altern} wieder vergrößert werden kann und die Leckströme sinken (siehe Abbildung 2.3 in Kapitel 2). Als eines der ersten Materialien solcher Art wurde Si_3N_4 (Balk 1995, Kotecki 1997) bereits seit Mitte der 90er Jahre meist als ein Oxid-Nitrid-Mehrlagensystem eingesetzt. Allerdings ist die Steigerung der Dielektrizitätszahl durch Si_3N_4 mit einem ϵ_r von 7 (Wilk et al. 2001) moderat, weshalb das Dielektrikum für neue Generationen von DRAM-Speicherzellen abermals ersetzt werden muss (Saino 2004). Die Untersuchung neuartiger Materialien ist Gegenstand dieser Arbeit. In der *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) werden von weltweiten Halbleiterindustrieverbänden die zu erwartenden Kenndaten und Hürden der zukünftigen Technologieknoten festgehalten. Sie dient als Orientierung für Bauelementhersteller und Zulieferer sowie Forschungseinrichtungen. In Tabelle 1.1 sind ausgewählte Kenngrößen des DRAM-Speicherkondensators aus den Berichten der Jahre 2001, 2007 und 2011 dargestellt. Diese Zahlen stellen sozusagen die treibende Kraft in der Forschung und Entwicklung der Halbleiterindustrie dar, wobei gleichzeitig besonders am Beispiel der Dielektrizitätszahl deutlich wird, dass über die Jahre die Erwartungen den jeweiligen aktuellen Möglichkeiten und Erkenntnissen angepasst werden mussten.

Viele potentielle Kandidaten an Oxiden sind in der Diskussion (Kington et al. 2000, Kittl et al. 2009, Robertson 2004, Kersch und Fischer 2009), den hohen Anforderungen gerecht zu werden, wobei deren elementare Bestandteile mit Sr, Hf, Zr, La, Ba, Y, Ta, Nb, Dy, Sc, Gd teils recht exotische Elemente und Kombinationen der selbigen beinhalten. Solche Exoten stellen in einer Halbleiterfertigungsstrecke in erster Linie Kontaminationen dar, die eventuell die

Tabelle 1.1: Ausgewählte Anforderungen an den DRAM-Speicherkondensator nach den ITRS-Berichten aus den Jahren 2001, 2007 und 2011. Die Kennzahlen wurden über die Jahre hinweg den aktuellen Erkenntnissen und technischen Möglichkeiten angepasst. Besonders dramatische Korrekturen gab es bezüglich der Vorstellung über die Dielektrizitätszahl des einzusetzenden Dielektrikums. Die vergangenen und aktuellen Berichte sind auf der Website der ITRS (2011) einsehbar.

Berichtsjahr 2001

Produktionsjahr	2003	2007	2010	2016
Technologieknoten [nm]	100	65	45	22
C_s pro Zelle [fF/Zelle]	25	25	25	25
Dielektrizitätszahl ϵ_r	50	450	800	3000
CET [nm]	1,2	0,22	0,080	0,01
physikalische Dicke d_{phy} [nm]	15,3	25	17,2	8,0
Leckstromdichte [nA/cm ²]	122	449	868	3894

Berichtsjahr 2007

Produktionsjahr	2007	2010	2013	2016
Technologieknoten [nm]	65	45	32	22
C_s pro Zelle [fF/Zelle]	25	25	25	25
Dielektrizitätszahl ϵ_r	40	65	130	800
CET [nm]	1,15	0,6	0,3	0,3
physikalische Dicke d_{phy} [nm]	11,8	10,0	10,0	7,0
Leckstromdichte [nA/cm ²]	91,5	148	297	189

Berichtsjahr 2011

Produktionsjahr	2011	2013	2016
Technologieknoten [nm]	40	32	22
C_s pro Zelle [fF/Zelle]	25	20	20
Dielektrizitätszahl ϵ_r	40	50	60
CET [nm]	0,8	0,6	0,5
physikalische Dicke d_{phy} [nm]	8,2	7,7	7,7
Leckstromdichte [nA/cm ²]	111	148	113

Zuverlässigkeit der bestehenden Produkte gefährden könnten. Deshalb ist eine experimentelle Vorauswahl in externen Laboren nicht nur sinnvoll, sondern un-
ausweichlich. Durch die Herstellung und Untersuchung von ZrO_2 und SrZrO_3 in
Metall-Isolator-Metall-Strukturen (MIM) leistet diese Arbeit einen Beitrag zur
angesprochenen Vorauswahl für die Dielektrika des DRAM-Speicherkondensa-
tors.

Als Abscheidemethode wurde hier einerseits die Molekularstrahldeposition
(MBD) gewählt, da sie durch die flexible Einsatzmöglichkeit der verschiedensten
Quellen ein sehr breites Spektrum an abscheidbaren Materialien bietet (Herman
und Sitter 1989, Parker 1985). Zudem sind die Ausgangsmaterialien in elemen-
tarer Form oder als Oxide typischerweise kostengünstiger und leichter erhältlich
als zum Beispiel die Präkursoren der in der Industrie durchaus üblichen Atom-
lagendeposition (ALD) oder chemischen Gasphasenabscheidung (CVD). Zum
Teil sind die Präkursoren für exotische Materialien nicht verfügbar oder erst
im Entwicklungsstadium. Zusätzlich bietet die MBD eine gute Prozesskontrolle
und durch die Abscheidung im Ultrahochvakuum eine besonders geringe Kon-
zentration an Kontaminationen. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt werden,
dass die MBD zur Abscheidung von Dielektrika mit hoher Dielektrizitätszahl
eingesetzt werden kann (Grube et al. 2011). Andererseits wurde als weitere Ab-
scheidemethode die Kathodenzerstäubung eingesetzt. Da die verwendete Anlage
über mehrere Quellen verfügt, die gleichzeitig betrieben werden können (siehe
Unterabschnitt 3.2.2), ist man ähnlich der MBD nicht auf stöchiometrisches
Targetmaterial angewiesen und besitzt die Möglichkeit mehrkomponentige Oxi-
de aus Elementen und Einzeloxiden zu erzeugen sowie die Stöchiometrie zu
beeinflussen. Beide Methoden sind durch den gerichteten Charakter der Atom-
bzw. Molekülströme ungeeignet für das Aufbringen dünner Schichten auf kom-
pliziertere 3-dimensionale Strukturen industrieller Anwendungen. Da für die Be-
stimmung der physikalischen und elektrischen Eigenschaften im Rahmen einer
Vorauswahl planare Strukturen genügen, sind diese Methoden aufgrund ihrer
hohen Flexibilität hierfür besonders geeignet.

Die Arbeit ist so aufgebaut, dass zu Beginn einige grundlegende Begriffe und
physikalische Zusammenhänge mit Bezug auf die verwendeten Abscheidemetho-
den und die hergestellten Dielektrika geklärt werden. Danach folgt im Kapitel
Anlagen und experimentelle Durchführung eine Darlegung der konkreten expe-
rimentellen Rahmenbedingungen sowie eine kurze Erläuterung der Funktions-
und Wirkprinzipien der genutzten Mess- bzw. Charakterisierungsmethoden. Die
Darstellung der Ergebnisse ist nach den betrachteten Dielektrika ZrO_2 und
 SrZrO_3 unterteilt, wobei die auftretenden Phänomene sofort diskutiert werden.
Jeder Ergebnisabschnitt besitzt eine eigene Zwischenzusammenfassung der Er-
gebnisse und Schlussfolgerungen. Die wichtigsten werden zum Ende der Arbeit

in einem separaten Kapitel noch einmal zusammenhängend dargestellt sowie beide Materialien und Abscheidemethoden miteinander verglichen. Ein kurzer Ausblick auf potentielle weiterführende Untersuchungen wird diese Arbeit zum Abschluss bringen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Begriffe dargelegt, die zum Verständnis der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse und gezogenen Schlussfolgerungen nötig sind. Dies soll als kurze Zusammenfassung dienen. Eine tiefer gehende theoretische Herleitung liegt weit außerhalb des Rahmens dieser Arbeit und ist in den einschlägigen Lehrbüchern nachzulesen (Nolting 2004, Waser 2003, Kittel 2006, Herman und Sitter 1989, Ohring 2002, Spieß et al. 2009a,c). Im ersten Teil wird neben den allgemeinen Eigenschaften von Dielektrika auch speziell auf die hier behandelten Oxide ZrO_2 und SrZrO_3 sowie deren Besonderheiten eingegangen. Im zweiten Teil werden die physikalischen Grundüberlegungen zu den verwendeten Methoden der Herstellung der Dielektrika behandelt.

2.1 Materialeigenschaften von Dielektrika mit hoher Dielektrizitätszahl

2.1.1 Elektrische Eigenschaften

Um die elektrischen Eigenschaften von Dielektrika zu verstehen, muss man einige Grundgedanken der Elektrostatik in der Materie wieder auffrischen. Die folgenden Aussagen und Formeln sind aus den Lehrbüchern von Nolting (2004) und Waser (2003) übernommen und kurz zusammengefasst. Die theoretischen Herleitungen sind in Nolting (2004) ausführlich dargelegt. Zwei der fundamentalen Beziehungen sind die Maxwell-Gleichung

$$\text{div} \vec{D}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (2.1)$$

und die Material-Gleichung

$$\text{div} \vec{D}(\vec{r}) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) + \vec{P}(\vec{r}). \quad (2.2)$$

Die erste Beziehung sagt aus, dass die Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$, sprich die Überschussladungen, die Quelle der dielektrischen Verschiebung \vec{D} (oder elektrischen Flussdichte) ist. \vec{D} ist somit unabhängig vom Material. In Verbindung mit der zweiten Gleichung folgt daraus, dass die elektrische Feldstärke \vec{E} durch die Polarisation vom Medium abhängt. Die makroskopische Polarisation eines Mediums wiederum setzt sich aus der Summe der einzelnen Dipolmomente \vec{p} zusammen. Unter Verwendung der Dipoldichte N_a ist die Gesamtpolarisation $\vec{P} = N_a * \vec{p}$. Sie kann durch spontane Ausrichtung der Dipole (z.B. ferroelektrische und pyroelektrische Polarisation), durch mechanischen Stress (piezoelektrische Polarisation) oder durch ein externes elektrisches Feld (dielektrische Polarisation) hervorgerufen werden. Mikroskopisch betrachtet gibt es mehrere Ursachen für das Auftreten einer Polarisation:

- Die *elektronische Polarisation* wird durch die Verschiebung der Elektronenhüllen relativ zu den Atomkernen hervorgerufen. Die Erzeugung solcher lokalen Dipole tritt demzufolge in jedem Dielektrikum auf.
- Eine der elektronischen sehr ähnlich ist die *ionische Polarisation*. Sie tritt in Materialien mit ionischen Bindungen auf und wird durch eine Verschiebung des positiven relativ zum negativen Untergitters verursacht.
- Durch die *Ausrichtung von permanenten Dipolen* kann eine *Orientierungspolarisation* hervorgerufen werden. Ist die Ausrichtung bei Abwesenheit eines äußeren Feldes statistisch verteilt und heben sich die Dipole dadurch gegenseitig auf, spricht man von einem Paraelektrikum (z.B. H_2O). In einem äußeren Feld richten sich die Dipole teilweise aus, jedoch steht dem ein Unordnungstrend entgegen, der durch die thermische Bewegung der Teilchen getrieben wird. Das heißt es liegt eine starke Temperaturabhängigkeit vor. Richten sich die Dipole unter einer kritischen Temperatur T_c , der Curie-Temperatur, spontan aus, handelt es sich um ein Ferroelektrikum.
- Die *Raumladungspolarisation* entsteht, wenn räumliche Inhomogenitäten der Ladungsträgerverteilung vorliegen. Ein typisches Beispiel sind Feldefekttransistoren. Durch eine Verarmungszone unter dem Gatteroxid (gebräuchlicher engl. Fachbegriff: *Gate-Oxid*) entsteht eine Polarisation und somit eine weitere Serienkapazität. Ein weiteres Beispiel sind spezielle Keramiken mit leitenden Körnern und isolierenden Korngrenzen.

Im Falle eines isotropen, linearen Dielektrikums gilt folgende Beziehung zwischen Feldstärke und Polarisation:

$$\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E}. \quad (2.3)$$

χ_e ist die elektrische Suszeptibilität und beschreibt die Antwort des Mediums auf das Anlegen eines elektrischen Feldes. Dies führt zu:

$$\vec{D} = (1 + \chi_e) \epsilon_0 \vec{E} \equiv \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.4)$$

$\epsilon_r = 1 + \chi_e$ ist die Dielektrizitätszahl (oder relative Permittivität, veraltet: relative Dielektrizitätskonstante). Im englischsprachigen Raum wird κ oder k als Formelzeichen verwendet, weshalb man besonders in der Halbleiterindustrie bei Oxiden mit einer Dielektrizitätszahl größer als der des SiO_2 von *high-k* Dielektrika spricht. Die Dielektrizitätszahl ist eines der Hauptcharakterisierungsmerkmale der in dieser Arbeit behandelten Dielektrika. Dies wird besonders an der Berechnung der Kapazität C eines Plattenkondensators deutlich:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}. \quad (2.5)$$

Möchte man im Zuge einer höheren Integration die Kondensatoren, demzufolge die Fläche der Kondensatorplatten A , bei gleich bleibenden Abstand d verkleinern, muss die Dielektrizitätszahl zwangsläufig erhöht werden, um die Kapazität konstant zu halten und Informationen, sprich Ladungen, darauf speichern zu können. Dementsprechend werden hier Dielektrika mit hoher Dielektrizitätszahl untersucht. Die Gleichungen 2.3 und 2.4 gelten ebenso für anisotrope Medien, jedoch muss man ϵ_r und χ_e als Tensoren behandeln. Setzt man die Dielektrika Wechselfeldern aus, wird sich eine Phasenverschiebung zwischen dem äußeren Feld und der Ausrichtung der Dipole bzw. Verschiebung der Ladungsträger einstellen. In diesem Fall sieht man die Dielektrizitätszahl als komplexe Funktion an:

$$\epsilon_r = \epsilon'_r + i\epsilon''_r. \quad (2.6)$$

Der Realteil ϵ'_r beschreibt die Verschiebung und der Imaginärteil ϵ''_r die dielektrischen Verluste. Der Winkel der Phasenverschiebung wird auch als Verlustwinkel bezeichnet und setzt sich aus den Verlusten zusammen, die durch die Dipolorientierung $\tan \delta_{\text{dipol}}$ und fließende Leckströme $\tan \delta_{\text{Leck}}$ verursacht werden:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} = \tan \delta_{\text{dipol}} + \tan \delta_{\text{Leck}}. \quad (2.7)$$

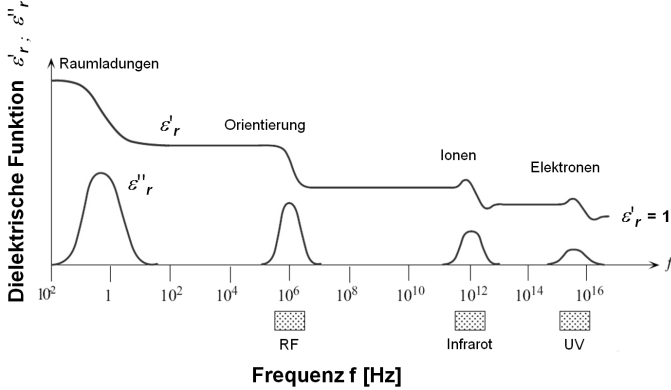


Abbildung 2.1: Beispiel einer möglichen Frequenzabhängigkeit des Real- ϵ_r' und Imaginärteils ϵ_r'' der dielektrischen Funktion. Während die Relaxationseffekte bis in den MHz-Bereich zu ϵ_r' beitragen, können die Elektronen bis zu Frequenzen von 10^{15} Hz mitwirken. Entnommen aus Waser (2003).

Im Kapitel Anlagen und experimentelle Durchführung wird im Rahmen der Kapazitätsmessung im Abschnitt 3.5.5 der Dissipationsfaktor eingeführt, welcher äquivalent zu dem hier besprochenen Verlustwinkel $\tan \delta$ ist. Da üblicherweise mehrere der oben genannten Ursachen der Polarisierung in einem Dielektrikum gleichzeitig auftreten und diese Mechanismen bei verschiedenen Frequenzen dominieren, ist auch die dielektrische Funktion ϵ_r und deren Real- sowie Imaginärteil frequenzabhängig. Sind die Ursachen wie im Falle der ionischen und elektronischen Polarisierung mit rücktreibenden Kräften verbunden spricht man von Resonanzeffekten, andernfalls handelt es sich um Relaxationseffekte (z.B. Orientierungs- und Raumladungspolarisation). In Abbildung 2.1 ist ein Beispiel einer Frequenzabhängigkeit des ϵ_r' und ϵ_r'' eines Dielektrikums dargestellt. Die Resonanzeffekte können bis zu sehr hohen Frequenzen im THz-Bereich einem externen elektrischen Wechselfeld folgen und tragen somit über einen weiten Frequenzbereich zur Dielektrizitätszahl bei. Die Relaxationseffekte liefern nur bis in den MHz-Bereich Beiträge. Dies ist natürlich vom jeweiligen Material abhängig. An den einzelnen Grenzen der Effekte treten verstärkt Verluste auf, die sich durch einen Anstieg des Imaginärteils bemerkbar machen. Im weiteren Text wird nur noch der Realteil der dielektrischen Funktion betrachtet und dort der Einfachheit halber mit ϵ_r bezeichnet.

Die Wechselfeldeffekte treten ebenso beim Ein- bzw. Ausschalten eines statischen äußeren Feldes (z.B. Anlegen einer Spannung an einen Kondensator) auf.

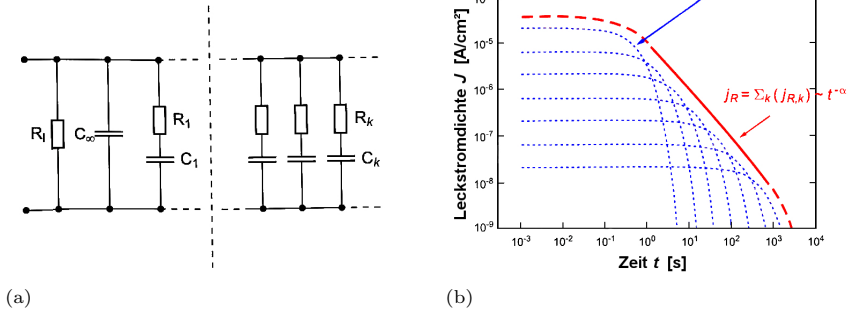


Abbildung 2.2: Reales Dielektrikum: (a) Ersatzschaltbild eines leckstrombehafteten Kondensators mit mehreren Relaxationseffekten. R_1 ist ein dem Leckstrom entsprechender Widerstand und C_∞ die Kapazität bei hohen Frequenzen. R_k und C_k stehen für die verschiedenen Relaxationsprozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten τ_k . (b) Leckstromdichte in Abhängigkeit von der Zeit nach Anlegen einer Spannung. Die Überlagerung von mehreren exponentiell abfallenden Relaxationsströmen resultiert in eine Stromdichte, die dem Curie-von-Schweidler-Gesetz folgt. Entnommen aus Waser (2003).

Auch hier folgt die dielektrische Verschiebung \vec{D} zeitversetzt, weshalb ein sogenannter Verschiebungsstrom fließt. Nach Abbildung 2.1 sind die Relaxationsprozesse aufgrund der längeren Zeitkonstanten die maßgebenden, weshalb man auch von einem Relaxationsstrom spricht. Üblicherweise werden sie mit einer Debye-Relaxation beschrieben. Diese führt zu einer exponentiellen Abhängigkeit des Stroms von der Zeit, wobei der Prozess mit dem Ersatzschaltbild einer Reihenschaltung eines Kondensators C und eines Widerstandes R beschrieben wird. In realen Dielektrika können mehrere Relaxationsprozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten stattfinden. Hierfür nutzt man ein Ersatzschaltbild mit mehreren RC -Gliedern (siehe Abbildung 2.2 (a)). Der resultierende Relaxationsstrom $j_R(t)$ ist demnach eine Überlagerung von mehreren exponentiellen Abhängigkeiten mit verschiedenen Zeitkonstanten τ_k (siehe Abbildung 2.2 (b)) und wird mit dem Curie-von-Schweidler-Verhalten angenähert:

$$j_R(t) \propto t^{-\alpha}. \quad (2.8)$$

Zwei der wesentlichen Erkenntnisse aus den bisherigen Betrachtungen sind erstens die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von der Raumrichtung in anisotropen Materialien und zweitens ein Zusammenwirken mehrerer Effekte zu einer

Gesamtpolarisation in Dielektrika. Das heißt die Dielektrizitätszahl setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen. Im Folgenden sollen die aus der Literatur bekannten, theoretisch ermittelten Werte für ZrO_2 und SrZrO_3 zusammengefasst werden. Rignanese et al. (2001) nutzten die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in Verbindung mit der Störungsrechnung, um den Permittivitätstensor ϵ_r für kubisches und tetragonales ZrO_2 zu errechnen. Zhao und Vanderbilt (2002) wandten reine DFT zur Ermittlung der Tensoren für die kubische, tetragonale und monokline Phase und Zhao et al. (2005) DFT in Verbindung mit Moleküldynamik für amorphes ZrO_2 an. In den zitierten Veröffentlichungen wurde jeweils die Beiträge der elektronischen Polarisation ϵ_∞ und der ionischen quasi dem Gitter ϵ_{Gitter} berücksichtigt:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \epsilon_{\text{Gitter}}. \quad (2.9)$$

Die Ergebnisse beider Gruppen sind in Tabelle 2.1 gegenübergestellt. Generell stellt man fest, dass beide zu sehr ähnlichen Resultaten gelangen. Der Anteil der elektronischen Polarisation wurde mit 4,6 bis 5,7 angegeben und ist somit deutlich geringer als der Gitteranteil (15 bis 42). Ebenso ist er nahezu unabhängig von der Raumrichtung sprich isotrop. Der Gitteranteil hingegen ist besonders im Falle der tetragonalen Phase stark anisotrop. Während in der a-b-Ebene besonders hohe Werte von ca. 42 vorliegen, ist parallel zur c-Achse das ϵ_{Gitter} um fast 2/3 geringer. Im Kapitel Ergebnisse und Diskussion wird gezeigt werden, dass das in dieser Arbeit vorgestellte ZrO_2 polykristallin ist und eine willkürliche Orientierung besitzt. Das heißt eine experimentelle Bestimmung der Dielektrizitätszahl wird einen Wert ergeben, der einer Mittelung über alle Raumrichtungen entspricht. Laut den theoretischen Berechnungen ist dieser für kubisches mit etwa 37 und tetragonales ZrO_2 mit etwa 38 quasi gleich, während monoklines nur ca. 20 und amorphes 22 erreicht. Das heißt im Sinne einer Maximierung der Kapazität sind die kubische und tetragonale Phase zu bevorzugen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass von Zhao und Vanderbilt (2002) die mittlere Dielektrizitätszahl ϵ_r von tetragonalem ZrO_2 mit 46,6 angegeben ist. Da auch dort der Gitter-Tensor so wie in Tabelle 2.1 angegeben ist und im Text ebenso von diesen Werten gesprochen wird, ist höchstwahrscheinlich ein Schreibfehler oder eine Unachtsamkeit bei der Mittelung unterlaufen. Der Grund für den besonderen Hinweis liegt in der häufigen Zitierung dieser Veröffentlichung begründet. Wenn in der Literatur von einem besonders hohem ϵ_r von über 40 für die tetragonale Phase die Rede ist, dann werden höchstwahrscheinlich Zhao und Vanderbilt (2002) zitiert.

Einige Literaturangaben zu theoretisch ermittelten Dielektrizitätszahlen von **SrZrO₃** sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Die verfügbaren Veröffentlichun-

Tabelle 2.1: Errechnete Dielektrizitätszahlen der verschiedenen Kristallstrukturen von **ZrO₂**: Dargestellt sind die Beiträge der Elektronen ϵ_∞ und des Gitters ϵ_{Gitter} , wobei die Dielektrizitätszahl des Gitters abhängig von der Raumrichtung (entlang der a-, b- oder c-Achse) ist. Die Elektronen liefern im Vergleich zum Gitter einen wesentlich geringeren Anteil. Zusätzlich ist die über alle Raumrichtungen gemittelte Dielektrizitätszahl angegeben. Das kubische und tetragonale Gitter besitzen den höchsten Wert. Die Rignanese-Ergebnisse wurden aus Rignanese et al. (2001) entnommen. Die Werte des kubischen, tetragonalen und monoklinen der Zhao-Spalte stammen aus Zhao und Vanderbilt (2002) und die des amorphen aus Zhao et al. (2005).

ZrO ₂	Rignanese		Zhao	
kubisch				
ϵ_∞	5,7		geschätzt 5	
ϵ_{Gitter}	29,8		31,8	
ϵ_r	35,5		36,8	
tetragonal	a u. b	c	a u. b	c
ϵ_∞	5,7	5,3	geschätzt 5	
ϵ_{Gitter}	42,4	15,0	41,6	14,9
ϵ_r	48,1	20,3	46,6	19,9
mittleres ϵ_r	38,8		37,7	
monoklin			a	b c
ϵ_∞			geschätzt 5	
ϵ_{Gitter}			16,7	15,6 11,7
ϵ_r			21,7	20,6 16,7
mittleres ϵ_r			19,7	
amorph				
ϵ_∞			4,6	
ϵ_{Gitter}			17,6	
ϵ_r			22,2	

Tabelle 2.2: Errechnete Dielektrizitätszahlen verschiedener Kristallstrukturen von **SrZrO₃**: Dargestellt sind die Beiträge der Elektronen ϵ_∞ und des Gitters ϵ_{Gitter} . Die Elektronen liefern im Vergleich zum Gitter einen wesentlich geringeren Anteil. Die Quellen sind jeweils im Tabellenkopf angegeben. Die Ergebnisse der Vali-Spalte stammen für das kubische Gitter aus Vali (2008b) und für das orthorhombische aus Vali (2008a).

SrZrO ₃	Davies et al. (1999)	Vali	Kersch und Fi- scher (2009)	Amisi et al. (2012)
kubisch				
ϵ_∞	2,7	4,1		
ϵ_{Gitter}	13,0			
ϵ_r	15,7			
orthorhombisch				
ϵ_∞		4,9		4,8
ϵ_{Gitter}		16,6		44,0
ϵ_r		21,5 (Pnma)	38,7 (Pnma) bis 59,8 (Cmcm)	48,8 (Pnma)
tetragonal				
ϵ_r			60	

gen sind hier nicht so detailliert und umfangreich, wie es für ZrO₂ der Fall ist. Dennoch ist es möglich, sich einen Überblick zu verschaffen. Die zitierten Arbeitsgruppen verwendeten im Wesentlichen DFT zur Ermittlung der Werte. Auch diese Rechnungen ergeben, ähnlich denen des ZrO₂, einen geringen elektronischen Beitrag und einen deutlich höheren Anteil des Gitters. Für kubisches SrZrO₃ errechneten Davies et al. (1999) ein ϵ_r von ca. 16. Allerdings scheint dies mit Blick auf den hochfrequenten Anteil ϵ_∞ mit 2,7 im Vergleich zu den Daten der anderen Gruppen und zum ZrO₂ recht niedrig. Die simulierten Werte für orthorhombisches SrZrO₃ reichen von 22 bis 60, je nach Veröffentlichung und Art der orthorhombischen Phase. Das bedeutet SrZrO₃ birgt das Potential, ZrO₂ bezüglich einer Kapazitätserhöhung zu überflügeln.

Schon in der Einleitung wurde angesprochen, dass neben der Dielektrizitätszahl die zweite wichtige Kenngröße für DRAM-Anwendungen die Leckstromdichte des Dielektrikums ist. Eine hohe Kapazität eines Kondensators ist ohne Zweck, wenn die Information, sprich die Ladungen, nicht lang genug gespeichert werden können, um sie wieder auslesen zu können. Aus diesem Grunde ist die Leckstromdichte der Dielektrika für Kondensatoren in zukünftigen

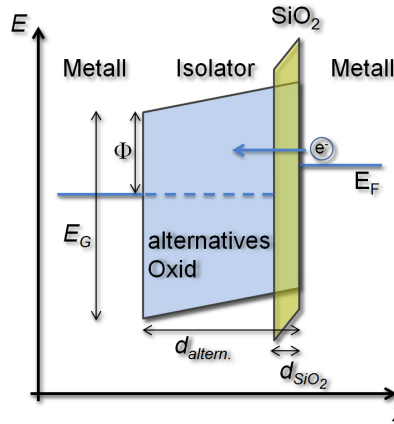


Abbildung 2.3: Vergleich der Banddiagramme eines Kondensators mit SiO_2 (gelb) und einem alternativen Oxid (hellblau) als Dielektrikum: Da in Verbindung mit alternativen Dielektrika ein größerer Plattenabstand d gewählt werden kann, sinken die Leckströme trotz des geringeren Bandkantenabstandes Φ .

DRAM-Speicherzellen bei einer Schreibspannung von ca. 1 V momentan auf etwa $1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ beschränkt (siehe Tabelle 1.1). In dieser Arbeit wird dies auch als DRAM-Limit bezeichnet. Durch die höhere Dielektrizitätszahl ist es prinzipiell möglich einen größeren Elektrodenabstand zu nutzen, um so die Barrierendicke d zu erhöhen und Tunnelströme zu reduzieren (siehe Abbildung 2.3). Jedoch ist neben der Barrierendicke auch die Barrierenhöhe Φ entscheidend. Sie wird durch die Bandstruktur des Dielektrikums und der Austrittsarbeit der Elektrode, sowie deren Ausrichtung zueinander bestimmt. Eine genaue Beschreibung der Ausrichtung der Bänder von Metallen zu denen der Dielektrika sowie von Halbleitern zu Dielektrika inklusive der Berücksichtigung von weiteren Effekten, wie zum Beispiel das sogenannte *Fermi-level-Pinning*, wurde u.a. von Robertson (2000) zusammengefasst. Eine wichtige Größe ist die Bandlücke E_G des Dielektrikums. Die einfachste Annahme ist, dass das Ladungsneutralitätsniveau (englisch: charge neutrality level, CNL) des Dielektrikums, welches sich am Fermi-Niveau E_F des Metalls ausrichtet, in der Mitte der Bandlücke befindet. Das würde zu einem für Löcher und Elektronen gleichen Bandkantenabstand Φ (Barrierenhöhe) führen. Tatsächlich ist das CNL der meisten Dielektrika mit hoher Dielektrizitätszahl asymmetrisch angeordnet, wodurch der Bandkantenabstand für Elektronen geringer als der für Löcher ist (Robertson 2000). Das heißt die Leckstromdichte ist hauptsächlich durch Elektronenleitung bestimmt.

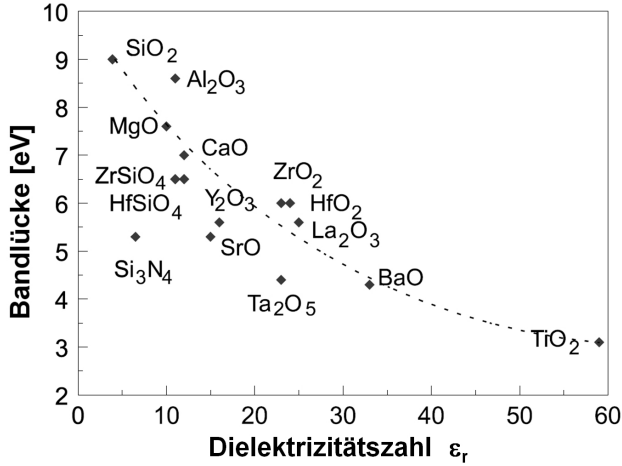


Abbildung 2.4: Bandlücke in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl für mögliche alternative Dielektrika: Sie folgen einem Trend der kleiner werdenden Bandlücke mit zunehmendem ϵ_r . Entnommen aus Robertson (2004).

Trotz der Wichtigkeit der Bandkantenabstände können die Bandlücken zu einer ersten Einschätzung der Leckströme genutzt werden und sind für die Anwendung von alternativen Dielektrika sehr kritisch. Sie folgen dem in Abbildung 2.4 dargestellten Trend. Ungünstigerweise verringern sie sich mit steigender Dielektrizitätszahl. Folglich werden die Bandkantenabstände kleiner und die Leckströme steigen. Um dieses Problem zu kompensieren nutzt man alternative Metalle anstelle des etablierten Elektrodenmaterials Poly-Si. Im Falle von ZrO₂ konnte man den Bandkantenabstand von 1,5 eV in Verbindung mit Si (Robertson 2004) auf 1,75 eV in Verbindung mit TiN (Jegert et al. 2010) erhöhen. Weitere Vorteile der Einführung von Metallelektroden ist die Verhinderung einer möglichen Bildung von Siliziden an der Grenzfläche von Si und Dielektrikum, sowie das Ausbleiben einer zusätzlichen Serienkapazität, welche durch die Verarmungszone im Si (Raumladungspolarisation) hervorgerufen würde.

Um ein Dielektrikum bezüglich der Kapazität und des Leckstromes gleichzeitig bewerten zu können, ist es üblich, beide Größen in Abhängigkeit von einander aufzutragen, auch wenn physikalisch gesehen kein direkter Zusammenhang besteht. Hierfür wird die Hilfsgröße einer kapazitätsäquivalenten Dicke eingeführt. Sie ist eher aus dem Englischen als *Capacitance Equivalent Thickness* (kurz: *CET*) bekannt. Mit dieser Größe wird das neuartige Dielektrikum auf

das etablierte Standardmaterial SiO_2 normiert. Der CET -Wert eines alternativen Dielektrikums gibt den Abstand planparalleler Kondensatorplatten an, den ein Kondensator mit SiO_2 als Dielektrikum besitzen müsste, um die gleiche Kapazität C pro Fläche A zu erreichen, die ein Kondensator mit alternativem Dielektrikum und einem physikalischen Abstand d_{phys} aufweist. Nach Gleichung 2.5 ergibt sich:

$$\frac{C}{A} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{1}{d_{phys}} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{SiO}_2} \frac{1}{CET} \quad (2.10)$$

Entsprechend kann die CET aus der physikalischen Dicke des Oxides

$$CET = \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_r} d_{phys} \quad (2.11)$$

oder direkt aus der Kapazität errechnet werden

$$CET = \epsilon_0 \epsilon_{\text{SiO}_2} \frac{A}{C} . \quad (2.12)$$

Hierbei ist $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3,9$ die Dielektrizitätszahl des SiO_2 . Abbildung 2.5 zeigt am Beispiel von SiO_2 die ansteigende Leckstromdichte (rote Gerade) bei einer Spannung von 1 V mit kleiner werdender CET . Bei der Simulation dieser Kurve wurde ausschließlich der direkte Tunnelmechanismus durch die gesamte Barriere berücksichtigt, wobei als Elektrodenmaterial TiN gewählt wurde. Bei einer Leckstromdichte von $1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ist das DRAM-Limit mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet. Eine Erhöhung der Dielektrizitätszahl und somit der Kapazität würde diese Kurve in Richtung Ursprung verschieben (blaue Gerade), was zu einer erhöhten Skalierbarkeit führt. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden schon die ersten Schritte in diese Richtung durch die Einführung von Si_3N_4 in Mischschichten mit SiO_2 oder Oxid-Nitrid-Mehrlagensystemen (Balk 1995, Kotecki 1997, Grifoni et al. 1997) unternommen. Zum Vergleich wurde in Abbildung 2.5 der theoretische Leckstromverlauf für Si_3N_4 ebenfalls unter der alleinigen Berücksichtigung eines direkten Tunnelvorgangs aufgetragen (grüne Gerade). Unter diesen idealisierten Annahmen ist bereits zu erkennen, dass die Reduktion der CET nur moderat ausfällt. Die Gründe sind die erheblich geringere Bandlücke des Si_3N_4 im Vergleich zum SiO_2 und eine vergleichsweise nur wenig höhere Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 7$ (siehe Abbildung 2.4). Alternative Dielektrika mit höherer Dielektrizitätszahl besitzen ein deutlich höheres Potential bezüglich der Skalierbarkeit. Jedoch sind in realen Oxiden mit großem ϵ_r im Vergleich zu SiO_2 meist vermehrt Defekte vorhanden, welche zu einer Erhöhung des Leckstromes führen können. Das bedeutet die blaue Kurve in Abbildung 2.5 verschiebt sich zusätzlich nach oben zu höheren Leckstromdichten. Das Zusam-

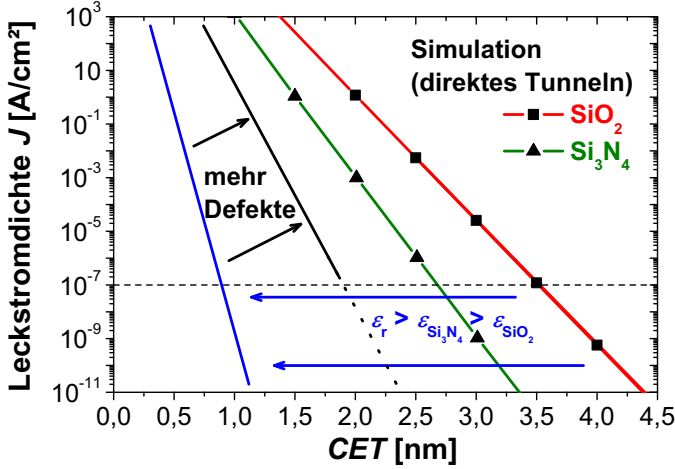


Abbildung 2.5: Beispiel eines Leckstromdichte- CET -Diagramms: Für die Simulation der Leckstromdichte des SiO_2 und des Si_3N_4 wurde ausschließlich das direkte Tunneln von Elektronen bei einer Spannung von 1 V am Plattenkondensator berücksichtigt. Als Elektroden des Plattenkondensators wurde TiN angenommen. Bei konstanter Dicke des Dielektrikums wird durch Erhöhen der Dielektrizitätszahl die Kurve (blau) zu kleineren CET hin verschoben. Das Auftreten von zusätzlichen Leckströmen verschiebt sie nach oben (schwarz). Diese Darstellung ermöglicht einen Vergleich der Dielektrika untereinander.

menspiel beider Effekte macht diese Art der Darstellung besonders nützlich, da sie es ermöglicht, sofort abzulesen bis zu welcher CET das Oxid skaliert werden kann, bevor es für eine DRAM-Anwendung nicht mehr nutzbar ist.

Mit Kenntnis der Schichtdicke des alternativen Oxides kann durch eine Kapazitätsmessung an einer planaren Kondensatorstruktur, wie sie in der Abbildung 3.11 dargestellt ist, anhand der Gleichung 2.5 die Dielektrizitätszahl des neuartigen Dielektrikums bestimmt werden. Bei der Messung der Kapazität realer Kondensatoren kann ein systematischer Messfehler durch parasitäre Kapazitäten auftreten. Eine der wichtigsten parasitären Kapazitäten ist eine eventuelle Zwischenschicht zwischen der Bodenelektrode eines Kondensators und dem Dielektrikum, welche durch eine thermischen Nachbehandlung oder schon während des Wachstum des Dielektrikums entstehen kann. Die Kapazität die-

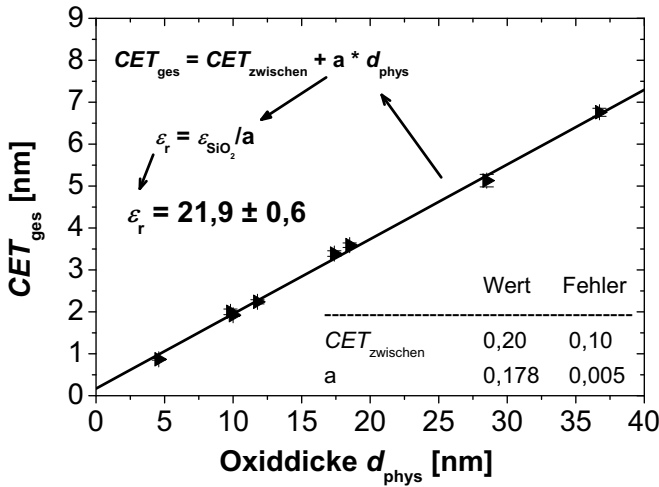


Abbildung 2.6: Die lineare Abhängigkeit der gemessenen CET_{ges} von der Oxidschichtdicke am Beispiel von amorphen ZrO_2 : Aus dem Anstieg der Regressionsgeraden wurde ein ϵ_r von 21,9 ermittelt werden.

ser Zwischenschicht kann als ein in Reihe geschalteter Kondensator angesehen werden. Die Gesamtkapazität C_{ges} würde sich zu

$$\frac{1}{C_{ges}} = \frac{1}{C_{zwischen}} + \frac{1}{C_{oxid}} \quad (2.13)$$

ergeben. Die Verwendung von C_{ges} würde folglich zu einer Berechnung einer fehlerhaften Dielektrizitätszahl führen. Setzt man nun Gleichung 2.10 in Gleichung 2.13 ein, ergibt sich

$$CET_{ges} = CET_{zwischen} + CET_{oxid}. \quad (2.14)$$

Mit Gleichung 2.11 folgt daraus

$$CET_{ges} = CET_{zwischen} + \frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_r} d_{phys}. \quad (2.15)$$

Unter der Annahme, dass mit variierender Schichtdicke sowohl die Dielektrizitätszahl des Dielektrikums als auch die Zwischenschichten konstant sind, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der *CET* und der Schichtdicke (siehe Abbildung 2.6). Aus dem Anstieg der Gerade kann man die Dielek-

trizitätszahl des Dielektrikums bereinigt von der parasitären Kapazität ermitteln. Der Schnittpunkt mit der *CET*-Achse gibt Auskunft über die *CET* der Zwischenschicht. Auf diese Weise können anhand von Kapazitäts- und Leckstrommessungen zwei wichtige Kenngrößen alternativer Dielektrika für DRAM-Speicherzellen ermittelt werden.

2.1.2 Kristallstruktur von ZrO_2 und SrZrO_3

Im vorigen Unterabschnitt wurde erläutert, dass die elektrischen Eigenschaften stark von der jeweiligen Kristallstruktur des Dielektrikums abhängen können. Deshalb soll in diesem Unterabschnitt kurz auf die möglichen Kristallformen der, in dieser Arbeit verwendeten, Materialien eingegangen werden.

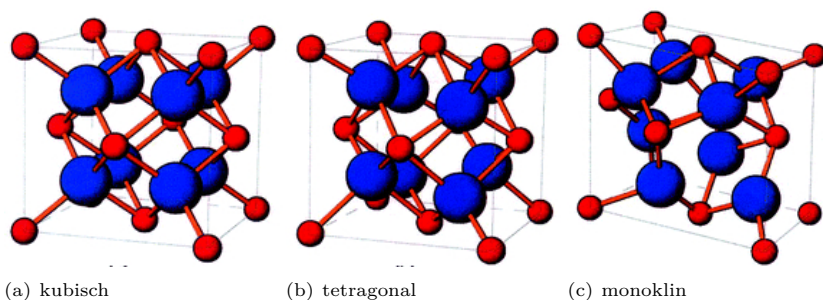


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der drei möglichen Kristallstrukturen des ZrO_2 : Zusätzlich zu den veränderten Gitterparametern sind in der tetragonalen und monoklinen Phase die Sauerstoffionen (blau) relativ zu einander verschoben. Entnommen aus Navrotsky (2005).

Vierwertige Ionen mit relativ großem Ionenradius (z.B. Ti, Zr, Hf, Ce, Th, Pu) bilden typischerweise Oxide in der Fluorit-Struktur, welche nach dem Mineral Fluorit CaF_2 benannt ist. In dieser Struktur sitzen die Kationen auf den Gitterplätzen eines kubisch flächenzentrierten Gitters und bilden dementsprechend Tetraeder, in deren Mitte sich die Anionen befinden (siehe Abbildung 2.7 (a)). ZrO_2 , im Speziellen, besitzt noch zwei weitere mögliche Kristallstrukturen, die tetragonale und monokline (siehe Abbildung 2.7 (b) und (c)). Sie sind im Wesentlichen Verzerrungen der kubischen, wobei im tetragonalen Kristall nur die c-Achse leicht gestreckt ist (vgl. Tabelle 2.3) und die Positionen von jeweils 4 Sauerstoffionen in positive und negative c-Richtung verschoben sind (Navrotsky

Tabelle 2.3: Gitterparameter von ZrO_2 nach Katz (1971) (kubisch), Lutterotti und Scardi (1990) (tetragonal) und Howard et al. (1988) (monoklin). In Klammern ist die Umrechnung der Parameter des tetragonalen Gitters in das Koordinatensystem des kubischen Gitters angegeben. Sie wurde mittels $a_t = b_t = \sqrt{2}a = \sqrt{2}b$ und $c_t = c$ durchgeführt

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Winkel
kubisch	5,090	5,090	5,090	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	3,596 (5,086)	3,596 (5,086)	5,177 (5,177)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
monoklin	5,150	5,212	5,317	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta = 99,2^\circ$

2005). Das monokline System ist die für massives ZrO_2 bei Raumtemperatur stabile Phase, welche bei einer Temperatur von ca. 1170°C in die tetragonale und bei ca. 2370°C , kurz unter dem Schmelzpunkt, in die kubische Fluorit-Struktur übergeht (Subbarao et al. 1974). Das ist mit Blick auf die Anwendung im DRAM oder Transistor ungünstig, da die stabile Phase, die mit relativ kleinem ϵ_r im Vergleich zu den anderen ist. Die kubische Struktur von ZrO_2 kann durch Ersetzen des Zr mit zwei- oder dreiwertigen Kationen stabilisiert werden. Häufig wird hierfür Yttriumoxid (Y_2O_3) verwendet. Um die Ladungsneutralität zu erfüllen, müssen sich beim Dotieren mit einem niedervalenten Element wie Yttrium zwangsläufig Sauerstoffvakanz (Navrotsky 2005) bilden. Neutrale Vakanz können laut (Robertson 2006) Zustände in der Bandlücke generieren und dementsprechend zu erhöhten Leckströmen führen, was gegen die Anwendung als Dielektrikum mit besonders niedrigen Leckströmen spricht. Die Stabilisierung der Phasen mit hohem ϵ_r bei Raumtemperatur kann auch ohne Dotierung erfolgen. Pitcher et al. (2005) und Garvie (1965) zeigten, dass feinkörniges ZrO_2 -Pulver die tetragonale Phase aufweist. Nach Navrotsky (2005) und Pitcher et al. (2005) liegt die Ursache in der sehr großen Oberfläche des Pulvers begründet. Ihren Berechnungen und Experimenten zufolge hat monoklines ZrO_2 eine höhere Oberflächenenergie als tetragonales, während massives monoklines ZrO_2 die energetisch günstigere Struktur ist. Wird jedoch das Verhältnis von Oberflächen zu Volumen vergrößert, sprich die Partikelgröße oder die Schichtdicke eines Films verringert, dann ist die tetragonale Struktur energetisch bevorzugt und diese Phase bei Raumtemperatur stabil (vgl. Abbildung 2.8).

Das ternäre Oxid SrZrO_3 ist ein Perowskit der Struktur $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, welche nach dem Mineral Perowskit CaTiO_3 benannt wurde. Mehrere kristalline Phasen sind für massives SrZrO_3 von verschiedenen Gruppen (Carlsson und L. 1967, Ahtee

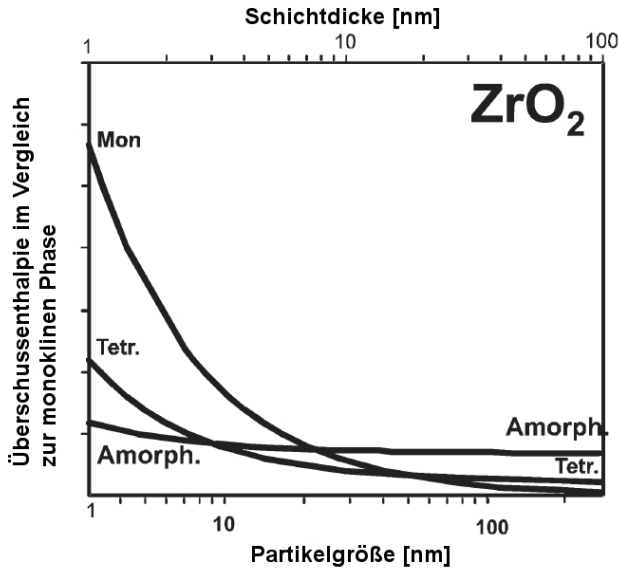


Abbildung 2.8: Die Überschussenthalpien der verschiedenen Phasen des ZrO_2 in Abhängigkeit von der Partikelgröße bzw. der Schichtdicke: Als Nullpunktreferenz dient monoklines Volumen- ZrO_2 . Je größer die Überschussenthalpie, desto unwahrscheinlicher ist das Ausbilden dieser Phase. Verringert sich die Größe der Partikel oder die Dicke der Schicht, wird die monokline Phase energetisch ungünstiger. Entnommen aus Navrotsky (2005).

et al. 1978, Kennedy et al. 1999) mittels Röntgen- bzw. Neutronendiffraktometrie nachgewiesen worden, wobei sie folgende Übergänge feststellten:

orthorhomb. \rightarrow orthorhomb. \rightarrow tetragonal \rightarrow kubisch.
 (Pbnm) 700°C (CmCm) 830°C (I4/mcm) 1170°C (Pm3m)

Entsprechend ist bei Raumtemperatur die orthorhombische (Pbnm) die stabile Phase. Die Gitterstruktur mit der höchsten Symmetrie ist die kubische (siehe Abbildung 2.9 (a)). In diesem System sitzt an den Ecken eines Würfels ein Zr-Ion (blau), welches von jeweils sechs Sauerstoffionen (rot) umgeben ist, die so ein Oktaeder bilden. Im Zentrum des Würfels entsteht ein freier Bereich, der wiederum mit einem Sr-Ion (grün) gefüllt ist. Das Gitter mit einer etwas geringeren Symmetrie ist das tetragonale. Es ist dem kubischen sehr ähnlich, jedoch ist in Richtung der c-Achse der Gitterparameter etwas größer als a und b. Zusätzlich

Tabelle 2.4: Gitterparameter von SrZrO_3 nach Kennedy et al. (1999): Die Umrechnung der Parameter des tetragonalen und der orthorhombischen Gitter in das kubische Koordinatensystem nach den Gleichungen 2.16, 2.17 und 2.18 sind in Klammern angegeben.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]
kubisch (Pm $\bar{3}$ m)	4,154	4,154	4,154
tetragonal (I4/mcm)	5,857 (4,142)	5,857 (4,142)	8,301 (4,150)
orthorhombisch (CmCm)	8,270 (4,135)	8,273 (4,137)	8,259 (4,130)
orthorhombisch (Pbnm)	5,796 (4,098)	5,817 (4,113)	8,205 (4,103)

sind die Sauerstoffoktaeder leicht um die c-Achse verdreht. Das bedeutet die Sr- und Zr-Ionen verharren an ihren alten Positionen (siehe Abbildung 2.9 (b)). Dies gilt ebenso für die Sauerstoffionen, die in dieser Darstellung in denselben horizontalen Ebenen wie die Sr-Ionen liegen. Nur die O-Ionen, die sich in den horizontalen Ebenen der Zr-Ionen befinden, sind verschoben. Um die Verdrehung der Oktaeder relativ zueinander deutlich zu machen, ist sie mittels Pfeilen angedeutet und zusätzlich die Sicht entlang der c-Achse dargestellt. In den beiden orthorhombischen Phasen sind die Sauerstoffoktaeder neben der Rotation um die c-Achse noch zusätzlich um die a- und b-Achse geneigt (siehe Abbildung 2.9 (c)). Das führt zusätzlich zu einer Verschiebung der Sr-Ionen entlang der b-Achse (CmCm) bzw. in der a-b-Ebene (Pbnm), während die Zr-Ionen an ihren Plätzen verharren. Die Gitterparameter aller diskutierten Phasen sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Zu beachten ist, dass die Einheitszellen für eine korrekte Beschreibung der Verdrehungen der Oktaeder üblicherweise vergrößert und eventuell gedreht werden. Für die hier vorgestellten Systeme gilt:

$$\text{I4/mcm: } a_t = b_t = \sqrt{2}a; \quad c_t = 2c \quad (2.16)$$

$$\text{CmCm: } a_o = 2a; \quad b_o = 2b; \quad c_o = 2c \quad (2.17)$$

$$\text{Pbnm: } a_o = \sqrt{2}a; \quad b_o = \sqrt{2}b; \quad c_o = 2c \quad (2.18)$$

Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Gitterparameter in das kubische System umgerechnet worden und zusätzlich in Tabelle 2.4 in Klammern angegeben.

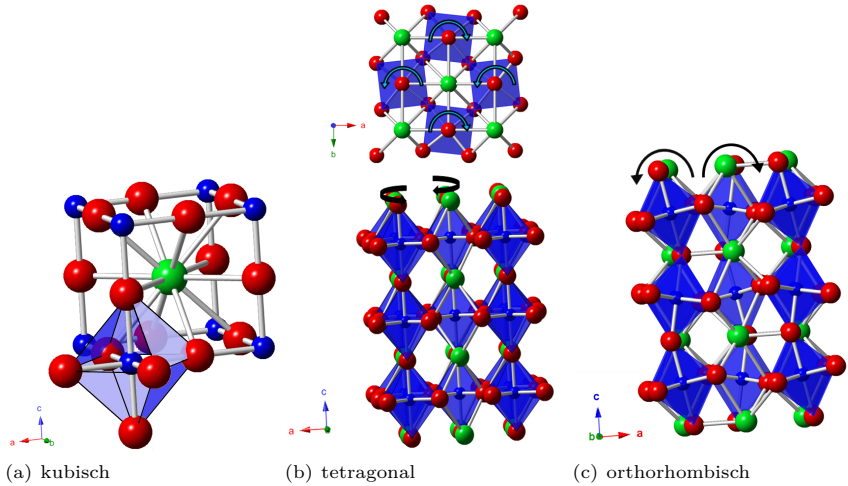


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung von drei möglichen Kristallstrukturen des SrZrO_3 : (a) kubisch, (b) tetragonal und (c) orthorhombisch. Die O-Ionen sind rot, die Zr-Ionen blau und die Sr-Ionen grün dargestellt. Zusätzlich sind die Sauerstoffoktaeder blau hinterlegt, sowie deren Verdrehung bzw. Verkipfung angedeutet. In (b) ist zusätzlich oben eine Ansicht in $[0,0,1]$ -Richtung dargestellt. Rekonstruiert nach Kennedy et al. (1999).

Eine der Methoden die Kristallstruktur der Dielektrika zu untersuchen ist die Röntgendiffraktometrie. Sie nutzt die Beugung von Röntgenstrahlen an Atomen, welche im Falle eine periodischen Anordnung (Kristall) zu einer konstruktiven Interferenz führen können. Diese tritt jedoch nur auf, wenn die Bragg-Bedingung (Spieß et al. 2009a)

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.19)$$

erfüllt ist. Sie ist gleichbedeutend einer Interferenz der Röntgenstrahlen, welche an parallelen Gitterebenen (h,k,l) des Kristalls mit dem Abstand d_{hkl} reflektiert werden (siehe Abbildung 2.10), wobei θ der Winkel zwischen den Gitterebenen und dem einfallenden Röntgenstrahl, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und n die Beugungsordnung ist. Die Vielfaltigkeit der möglichen Gitterebenen und deren Abstände zueinander ist spezifisch für das jeweilige Material und deren Phase. Das heißt auch die Gesamtheit der unter bestimmten Winkeln auftretenden Reflexe, das sogenannte Spektrum, ist spezifisch für die verschiedenen Phasen und Materialien. Um den gebeugten Strahl registrieren zu können, muss

der Detektor in einem Winkel von 2θ zum einfallenden Strahl positioniert werden. Aus diesem Grund wird die Lage der auftretenden Reflexe im Spektrum als Winkel 2θ angegeben. Die Bragg-Gleichung 2.19 ist nur eine vereinfachte Bedingung für das Auftreten eines Reflexes, welche jedoch zwingend erfüllt sein muss. Für eine genaue Vorhersage des zu erwartenden Spektrums müssen alle Gitterpunkte sowie die atomare Basis (z.B. verschiedenen Atome: Sr, Zr, O,...) in Betracht gezogen werden. Eine ausführliche Beschreibung der Beugungsmechanismen und der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie im Allgemeinen sowie die theoretische Betrachtung der möglichen Kristallstrukturen würden den Rahmen dieser kurzen Darstellung der wichtigsten Grundgedanken bei Weitem überschreiten. Eine Einführung hierzu ist in Kittel (2006) und Spieß et al. (2009a,c) gegeben.

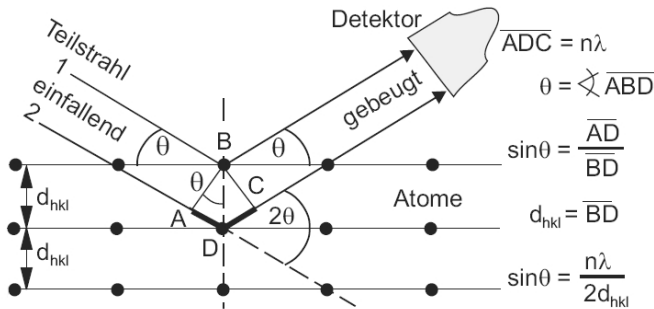


Abbildung 2.10: Geometrische Herleitung der Bragg-Gleichung 2.19: Konstruktive Interferenz zwischen Teilstrahl 1 und 2 entsteht nur, wenn der Gangunterschied \overline{ADC} genau ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht. Die schwarzen Punkte stellen die Gitterpunkte dar. Entnommen aus Spieß et al. (2009a).

Eine spezielle Art der Röntgendiffraktometrie ist die Pulverdiffraktometrie. Hierbei wird eine feines Pulver aus dem zu untersuchenden Material angefertigt und mit monochromatischer Röntgenstrahlung untersucht. Da in einem Pulver die Kristalle willkürlich ausgerichtet sind, wird für alle Gitterebenen die Bragg-Bedingung erfüllt sein und sämtliche möglichen Reflexe werden im 2θ -Spektrum erscheinen. In einer polykristallinen Schicht ist der Sachverhalt ähnlich. Wenn die Kristallite willkürlich orientiert sind, ist das Spektrum analog dem der Pulverdiffraktometrie. In Abbildung 2.11 sind die zu erwartenden 2θ -Spektren für die drei in dieser Arbeit betrachteten Phasen des ZrO_2 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Spektren der kubischen und tetragonalen Phase sehr ähnlich sind.

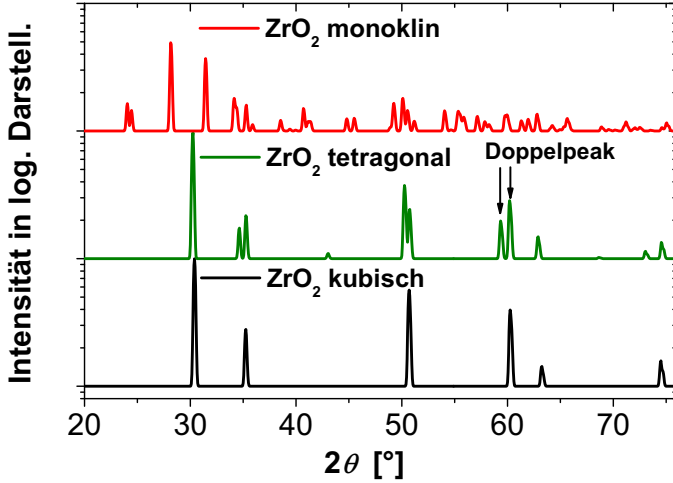


Abbildung 2.11: In einer Pulverdiffraktometrie zu erwartende 2θ -Spektren des kubischen (schwarz), tetragonalen (grün) und monoklinen (rot) ZrO₂: Besonderes Unterscheidungsmerkmal zwischen kubischer und tetragonaler Phase ist ein Doppelppeak bei $2\theta \approx 60^\circ$. Die Spektren wurden aus den Angaben von Katz (1971), Lutterotti und Scardi (1990) und Howard et al. (1988) unter der Annahme einer Kristallitgröße von 1000 nm errechnet.

Unterschiede werden erst anhand der Peaks in der Nähe von $2\theta = 50^\circ$ und 60° sichtbar. Die tetragonale Phase besitzt an diesen Stellen jeweils eine Aufspaltung in einen Doppelppeak. Die wesentliche Limitierung bei der Detektion dieser Aufspaltung ist die Linienverbreiterung. Ist diese zu groß, kann sich quasi der Doppelppeak in einem Einzelpeak verbergen. In polykristallinen Schichten, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, ist neben der natürlichen Linienverbreiterung und der, die durch den Messaufbau selbst verursacht wird, die Verbreiterung aufgrund der Kristallitgröße maßgebend. Sie kann durch die Scherrer-Gleichung

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L * \cos\theta} \quad (2.20)$$

abgeschätzt werden. In dieser Formel steht L für den mittleren Kristallitdurchmesser, λ die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung, θ für den einfachen Beugungswinkel, $\Delta 2\theta$ für die Halbwertsbreite des Peaks in Bogenmaß und K ist ein einheitenloser Formfaktor, der die Form der Kristallitenausdehnung ausdrückt (Spieß et al. 2009b).

Die monokline Phase ist recht leicht von den anderen zu unterscheiden. Die

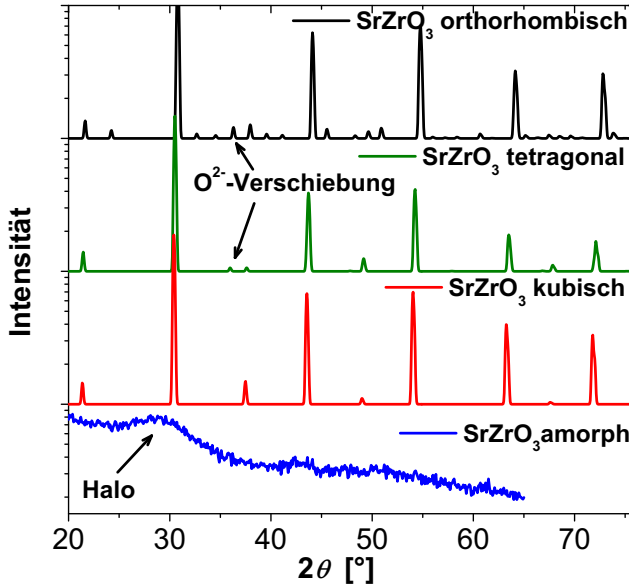


Abbildung 2.12: In einer Pulverdiffraktometrie zu erwartende 2θ -Spektrn der kubischen (rot), tetragonalen (grün) und orthorhombischen (schwarz) SrZrO₃-Phase: Die Spektren wurden aus den Angaben von Kennedy et al. (1999) unter der Annahme einer Kristallitgröße von 1000 nm errechnet. Zusätzlich ist das Spektrum einer amorphen (blau) SrZrO₃-Schicht abgebildet, welches einen amorphen Halo bei $2\theta \approx 30^\circ$ besitzt.

Verschiebung der (1,1,0)-Ebenen zueinander bedingt einen Winkel $\beta \neq 90^\circ$ (siehe Tabelle 2.3 und Abbildung 2.7), weshalb der Abstand der (1,1,1)- und der (1,1,-1)-Ebenen unterschiedlich ist und sich der Hauptreflex bei $2\theta \approx 30^\circ$ in zwei deutlich von einander getrennte Peaks bei $28,2^\circ$ und $31,4^\circ$ aufspaltet. Die Spektren der kubischen und orthorhombischen Phase des SrZrO₃ sind schwieriger zu unterscheiden als die des ZrO₂ (siehe Abbildung 2.12). Der minimale Unterschied der Gitterparameter ist im Spektrum nur schwer zu erkennen, da eine Aufspaltung der Perowskit-Reflexe mit einem Labordiffraktometer praktisch nicht aufzulösen ist. Einzig ein zusätzlicher Peak bei $2\theta \approx 36,6^\circ$ lässt die orthorhombische Phase von der kubischen unterscheiden. Jedoch tritt dieser Peak ebenfalls in der tetragonalen Phase auf. Im Unterabschnitt 4.2.5 wird gezeigt werden, dass dieser Peak von der Verdrehung des Sauerstoffoktaeders um die c-Achse herrührt. Das heißt wiederum, eine Unterscheidung zwischen tetrago-

nal und orthorhombischer Phase stellt eine noch größere Herausforderung dar. Hierfür muss man zusätzliche Peaks bei $2\theta = 24,2^\circ$ oder $50,9^\circ$ verwenden, die ausschließlich in der orthorhombischen Phase auftreten.

Ein Phänomen, welches in Spektren von amorphen Schichten auftreten kann, ist der sogenannte amorphe Halo. In diesen Spektren sind wie erwartet keine Reflexe vorhanden, aber es kann sich eine Intensitätserhöhung in der Nähe des Hauptreflexes ausbilden (siehe Abbildung 2.12). In amorphen Materialien ist keine Fernordnung (Kristall) vorhanden, jedoch ergibt sich durch den Umstand, dass die Atome und Moleküle festgebunden sind, eine gewisse Regelmäßigkeit, da die Abstände zu ihren Bindungspartnern festgelegt sind. Reale amorphe Materialien besitzen keine vollständige Unordnung, es wird statistisch verteilt Bereiche geben, die einen erhöhten Ordnungsgrad, sprich Regelmäßigkeit, zeigen. Dies kann zu einer Interferenz und somit Intensitätserhöhung der gestreuten Röntgenstrahlen führen, welche als Halo im Spektrum messbar ist. Genauere theoretische Ausführungen hierzu sind in Kasai und Kakudo (2005) nachzulesen. Kaus et al. (2006), Tatsuka und Koga (2011) sowie Durá und López de la Torre (2008) beobachteten einen Halo des ZrO_2 in der Nähe des Winkel $2\theta \approx 30^\circ$. In der Darstellung der Ergebnisse dieser Arbeit in einem nachfolgenden Kapitel werden ebenso an amorphen ZrO_2 -Schichten Halonen in diesem Winkelbereich gezeigt werden.

2.2 Wachstum dünner Schichten durch physikalische Gasphasenabscheidung

Im Allgemeinen umfasst der Gebrauch des Begriffes „Dünne Schichten“ einen weiten Bereich an möglichen Schichtdicken, welche je nach Anwendung von einzelnen Monolagen bis hin zu mehreren μm reichen können. In dieser Arbeit werden Schichten behandelt, die typischerweise Dicken im Bereich von 5 bis 40 nm, in wenigen Fällen auch bis zu 100 nm besitzen. Es existiert eine ganze Reihe unterschiedlichster Verfahren zur Herstellung solcher Schichten, die zum Beispiel aus der flüssigen oder gasförmigen Phase der Ausgangsmaterialien auf physikalischem oder chemischem Wege gewonnen werden. Die hier verwendeten Methoden gehören zu den physikalischen Gasphasenabscheidungen (engl. *physical vapor deposition*, kurz PVD). Bei diesen Verfahren werden die Ausgangsmaterialien durch physikalische Prozesse in die Gasphase überführt, in einem Strom von Molekülen und Atomen durch die Vakuumkammer zum Substrat transportiert und schlagen sich dort als Kondensat nieder. Der Transport

im Vakuum ist im Wesentlichen durch den Druck in der Kammer bestimmt. Zu dessen Beschreibung definiert man die mittlere freie Weglänge \bar{l} als den Weg, den die Gasmoleküle im Mittel zwischen zwei Stößen untereinander zurücklegen. Unter der Annahme eines idealen Gases berechnet sie sich nach Herman und Sitter (1989) aus der Boltzmann-Konstante k_b , der Temperatur T , den Druck p und dem Moleküldurchmesser d zu:

$$\begin{aligned}\bar{l} &= \frac{k_b T}{\sqrt{2} \pi p d^2} \\ &= 3,11 \cdot 10^{-24} \frac{T}{p d^2} \text{ JK}^{-1}.\end{aligned}\tag{2.21}$$

Im zweiten Teil der Gleichung sind alle Größen in SI-Einheiten angegeben. Besteht die Restgasatmosphäre im Wesentlichen aus molekularem Stickstoff mit einem Moleküldurchmesser von $d = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ und einer Temperatur von 300 K, dann beträgt bei einem Druck von $p = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ die mittlere freie Weglänge $\bar{l} \approx 10 \text{ cm}$. Verringert man den Druck auf $p = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ beträgt sie bereits 100 m. Da dies die Kammerdimensionen weit überschreitet, werden die Atome und Moleküle größtenteils ohne Stöße von der Quelle bis zum Substrat gelangen und sich so ein gerichteter Molekülstrahl einstellen.

Nach dem die gasförmigen Ausgangsmaterialien am Substrat angelangt sind, werden sie adsorbiert und unterliegen mehreren miteinander konkurrierenden Prozessen. Die wichtigsten sind die Desorption, die Oberflächendiffusion, die Inkorporation in ein bereits vorhandenes Kristallgitter durch Besetzen eines freien Gitterplatzes und die Akkumulation mehrerer ankommender Atome und Moleküle zu sogenannten Keimen, die als Startzentren des Wachstums der Schicht dienen. All diese Prozesse sind unter anderem abhängig von der Temperatur des Substrates und der kinetischen Energie der ankommenden Teilchen. Nähere Beschreibungen sind in Herman und Sitter (1989), Ohring (2002) und Kumomi und Shi (2002) zu finden. Wichtig für die Bildung eines Kristalls während des Wachstums anstatt eines amorphen Festkörpers ist die Oberflächendiffusion. Je größer die kinetische Energie eines Teilchen ist, desto weiter bewegt es sich auf der Oberfläche (größere Diffusionslänge) und desto wahrscheinlicher ist es, einen passenden freien Gitterplatz zu finden. Gleichzeitig wird die Diffusionslänge auch von der Abscheiderate beeinflusst, da bei einer erhöhten Rate das auf der Oberfläche diffundierende Teilchen durch die nächsten ankommenden bereits wieder abgedeckt wird und die Diffusion so vorzeitig beendet wird. Folglich führen hohe kinetische Energien und geringe Raten bevorzugt zum Wachstum von kristallinen Schichten, während niedrige Energien und hohe Raten amorphe Schichten begünstigen.

Die PVD-Verfahren unterscheiden sich untereinander im Wesentlichen in der Art und Weise wie die Ausgangsmaterialien in die Gasphase überführt werden. Eine Möglichkeit ist der Impulsübertrag von beschleunigten Ionen auf die Atome und Moleküle des Quellenmaterials, wodurch die Teilchen aus dem Festkörper herausgeschlagen werden (z.B. Kathodenzerstäubung). Eine andere Variante ist das Verdampfen des Quellenmaterials durch Zuführen von thermischer Energie. Dieses Heizen kann zum Beispiel durch einen hochenergetischen Laserstrahl (Lasersablation), einen Widerstandsheizer oder einen fokussierten Elektronenstrahl erfolgen. Für die Herstellung der hier gezeigten Proben wurde der thermische Prozess Molekularstrahldeposition sowie die Kathodenzerstäubung eingesetzt. Die Wirkprinzipien dieser beiden Methoden werden in den nächsten beiden Unterabschnitten kurz zusammengefasst.

2.2.1 Molekularstrahldeposition

Die Molekularstrahldeposition (kurz: MBD vom Englischen *molecular beam deposition*) ist der etwas geläufigeren Molekularstrahlepitaxie (kurz: MBE vom Englischen *molecular beam epitaxy*) sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen in den resultierenden Schichten. In der Epitaxie wird eine möglichst einkristalline Schicht erzeugt, die dem Gitter des einkristallinen Substrats mehr oder weniger angepasst ist. Die Intention der MBD ist die Herstellung von amorphen oder polykristallinen Schichten. In diesem Fall ist es fachlich unkorrekt von Epitaxie zu sprechen. Die Überführung der Ausgangsmaterialien in die Gasphase ist bei beiden gleich. Sie erfolgt durch Zuführen von thermischer Energie in sogenannten Quellen. Die Standardquelle der MBE ist die Knudsen-Zelle (Herman und Sitter 1989, Parker 1985). Ein Tiegel aus einem hochschmelzendem Material ist mit dem Ausgangsmaterial (dem Verdampfergut) gefüllt und wird von einer Heizspirale umschlossen. In einer idealen Knudsen-Zelle ist der Tiegel fast geschlossen und das gasförmige Verdampfergut kann nur durch eine im Vergleich zum Volumen winzige Öffnung entweichen. Entsprechend gering ist der Material- und Wärmeverlust. Folglich stellt sich im Tiegel ein thermisches Gleichgewicht ein, wobei der Druck im Tiegel dem Dampfdruck des zu verdampfenden Materials entspricht. Während dieses Gleichgewichtsdruckes p_{gg} ist die Anzahl der aus dem festen oder flüssigen Verdampfergut entweichenden Teilchen gleich derer, die aus der Gasphase zurückkehren. Der Dampfdruck berechnet sich nach Ohring (2002) näherungsweise zu:

$$p_{gg} = p_0 e^{-\frac{\Delta H_v}{RT}}. \quad (2.22)$$

In dieser Gleichung sind R die universelle Gaskonstante, ΔH_v die molare Verdampfungswärme, T die Zellentemperatur und p_0 eine experimentell zu bestimmende Materialkonstante. Im Rahmen der idealen Knudsen-Zelle trifft man zusätzlich die Annahme, dass die Dicke der Wand, in welcher sich die Austrittsöffnung befindet, sehr dünn ist, so dass keine Stöße der austretenden Gasteilchen mit dem Öffnungsrand stattfinden. Die Rate der austretenden Teilchen dN/dt wird durch die Hertz-Knudsen-Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \dot{N} = (p_{Zelle} - p) A_e \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M k_b T_{Zelle}}} \\ &= 8,33 \cdot 10^{22} \frac{(p_{Zelle} - p) A_e}{\sqrt{M T_{Zelle}}} \end{aligned} \quad (2.23)$$

beschrieben (Herman und Sitter 1989). M ist die molare Masse der Gasteilchen, p der Druck in der Kammer, N_A die Avogadro-Konstante und A_e die Fläche der Öffnung. In diesen Gleichungen sind alle Größen in SI-Einheiten einzusetzen. Da es sich bei einer MBE- bzw. MBD-Kammer um ein Ultrahochvakuumsystem handelt (siehe Unterabschnitt 3.2.1) ist der Kammerdruck p um Größenordnungen geringer als der Dampfdruck p_{Zelle} , weshalb $p = 0$ angenommen werden kann. Setzt man Gleichung 2.22 in 2.23 ein, erhält man den wichtigen Zusammenhang zwischen Effusionsrate und Zellentemperatur

$$dN/dt \propto \frac{1}{\sqrt{T_{Zelle}}} e^{-\frac{\Delta H_v}{RT_{Zelle}}}. \quad (2.24)$$

Aus geometrischen Überlegungen, die in Herman und Sitter (1989) im Detail dargestellt sind, folgt für die Eintreffrate J_B der Teilchen am Substrat im Punkt B (siehe Abbildung 2.13)

$$J_B = \frac{\dot{N}}{\pi r_A^2} \left(\frac{r_A}{r_B} \right)^2 \cos \theta \cos(\theta + \phi) \cos \delta. \quad (2.25)$$

Die Abstände und Winkel sind in Abbildung 2.13 dargestellt, wobei der Winkel δ die Neigung der Substratoberfläche zur Normalen der Zeichenebene darstellt und nicht eingezeichnet ist. Das heißt es wird sich eine Inhomogenität der Schichtdicke am Substrat einstellen. Durch eine geschickte Kammergeometrie in Verbindung mit einer Substratrotation lässt sich diese positiv beeinflussen. Der Tiegelaufbau realer Effusionszellen kann sehr stark von dem der idealen abweichen, weshalb teilweise sehr komplizierte Korrekturfaktoren zu Gleichung 2.25 hinzugefügt werden. Berechnungen zu einigen üblich Formen sind in Herman und Sitter (1989) angegeben. An dieser Stelle sei auf einen Effekt in Zusam-

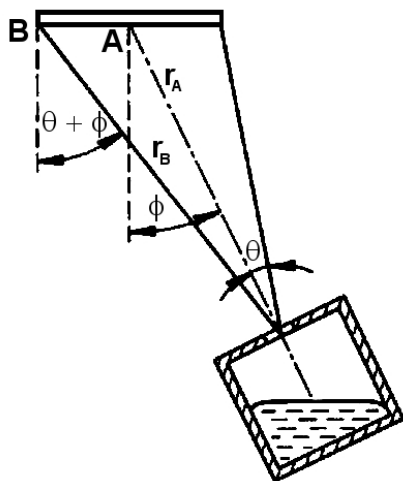


Abbildung 2.13: Mögliche geometrische Anordnung einer Knudsen-Zelle relativ zum Substrat: Der Punkt A ist der Schnittpunkt der Substratfläche und eines Strahls, der im Mittelpunkt der Tiegelöffnung beginnt und senkrecht auf der Öffnungsfläche steht. Der Strahl, der im Punkt B schneidet, ist um den Winkel θ geneigt. Der Winkel ϕ ist die Neigung der Quelle relativ zur Substratnormalen. Entnommen aus Herman und Sitter (1989).

menhang mit zylindrischen Tiegeln hingewiesen, welche im Rahmen dieser Arbeit in einer Hochtemperatur-Effusionszelle eingesetzt wurden (siehe Unterabschnitt 3.2.1). In Abbildung 2.14 ist die Winkelabhängigkeit des Korrekturfaktors eines zylindrischen Tiegels für verschiedene Verhältnisse L_0/d_0 dargestellt, wobei d_0 der Innendurchmesser des Tiegels und L_0 der Abstand zwischen Verdampfergutoberfläche und Tiegelöffnung ist. Das Diagramm ist so zu lesen, dass im obersten Punkt bei $\theta = 0^\circ$ der Korrekturfaktor 1 ist. Nun schaut man für das passende Verhältnis L_0/d_0 entlang der dick gedruckten Linie, z.B. 5, und liest am Kreuzungspunkt mit der dünnen Linie des Winkels θ , z.B. 10° , den Wert der konzentrischen Kreise ab, welcher in diesem Beispiel einem Korrekturfaktor von 0.5 entspricht. Aus diesem Diagramm lässt sich folgern, dass ein Entleeren des Tiegels, was mit einer Vergrößerung von L_0 und somit ebenso vom Verhältnis L_0/d_0 einhergeht, zu einer Konzentration des Molekülstrahls um die Mittelachse führt. Das heißt bei der Verwendung eines solchen Tiegels muss man die Änderung der Abstrahlcharakteristik als Folge der Entleerung beachten und gegebenenfalls die Schichthomogenität kontrollieren. Die kinetische Energie der

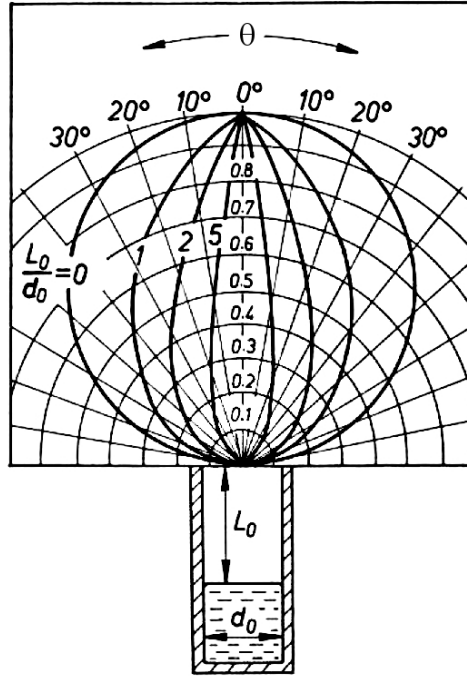


Abbildung 2.14: Winkelverteilung des Korrekturfaktors eines einzelnen zylindrischen Tiegels: Es zeigt sich eine Konzentrierung der austretenden Teilchen auf die Mittelachse mit zunehmender Tiegelentleerung. Entnommen aus Herman und Sitter (1989).

verdampften Teilchen berechnet sich aus der Zelltemperatur T_{Zelle} (Ohring 2002, Mattox 1998):

$$E = \frac{3}{2} k_b T_{Zelle}. \quad (2.26)$$

Die hier verwendeten Zelltemperaturen lagen im Bereich von 1400 bis 1600°C . Dementsprechend besaßen die Teilchen kinetische Energien von $0,22$ bis $0,24\text{ eV}$.

Neben Hochtemperatur-Effusionszellen wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung der Dielektrika zusätzlich verschiedene Elektronenstrahlverdampfer genutzt (siehe Unterabschnitt 3.2.1). Sie bieten die Vorteile, selbst Materialien

in die Gasphase überführen zu können, welche einen niedrigeren Dampfdruck besitzen als der Tiegel selbst oder mit dem Tiegel reagieren würden. Beides ist möglich, da das Verdampfergut mittels eines fokussierten Elektronenstrahls lokal erhitzt und gleichzeitig der Tiegel (meist bestehend aus Kupfer) mit Wasser gekühlt wird. Dadurch ist das thermische Budget des Tiegels gering und eine Verdampfung oder Reaktion wird verhindert. Prinzipiell ist die Abstrahlcharakteristik bei niedrigen Raten ähnlich der Gleichung 2.25, wobei der $\cos\theta$ -Faktor als $\cos^n\theta$ geschrieben wird. Der Exponent n variiert von Quelle zu Quelle und ist stark vom eigentlichen Aufbau abhängig. Eine weitere Herausforderung tritt im Zusammenhang mit Materialien auf, welche nicht aufschmelzen sondern direkt sublimieren. In diesem Fall kann die Abstrahlcharakteristik durch Kraterbildung (vgl. Unterabschnitt 3.2.1) stark beeinflusst werden, da sich die Oberfläche verändert. Die kinetische Energie der durch Elektronenstrahlverdampfer erzeugten Teilchen ist im Falle dieser Arbeit ähnlich derer aus der Hochtemperatur-Effusionszelle emittierten, da beide Methoden auf dem Prinzip Verdampfung durch Erhitzen beruhen und die Raten ebenso gleich waren.

2.2.2 Kathodenzerstäubung

Die zweite verwendete Abscheideart ist die Kathodenzerstäubung, auch Sputtern genannt (vom Englischen *sputtering*). Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein Vakuumbeschichtungsverfahren. Durch Anlegen einer Hochspannung werden freie Elektronen beschleunigt, die das inerte Sputtergas (meist Ar) ionisieren, wodurch neue freie Elektronen entstehen. Daraus folgt ein Lawineneffekt, der zur Zündung eines Plasmas führt. Beim Gleichspannungssputtern (DC-Sputtern) werden die positiv geladenen Ionen mittels einer externen Gleichspannung zur Kathode hin beschleunigt und schlagen dort durch Impulsübertrag aus dem sogenannten Target die abzuschneidenden Atome und Moleküle heraus, welche sich als „Stäube“ am Substrat niederschlagen. Besteht das Target aus einem Isolator würden die Ionen es positiv aufladen und die Beschleunigung verhindern. Deshalb nutzt man zum Sputtern von Isolatoren eine Hochfrequenzwechselspannung im MHz-Bereich (Mattox 1998, Rossnagel 2001), wobei 13,56 MHz üblich sind. Aufgrund der großen Masse der Ionen können sie dieser hohen Frequenz nicht folgen und bleiben nahezu ortsfest, während die Elektronen durchaus zur Anode und Kathode gelangen. Das Target wird somit negativ aufgeladen, wodurch die positiv geladenen Ionen Richtung Kathode beschleunigt werden. Üblicherweise wird das Substrat als Anode gewählt, dass bedeutet mit fortschreitender Abscheidung des Isolatormaterials bildet sich eine elektrisch isolierende Schicht,

welche ebenso negativ geladen wird. Dies entspricht einer Reihenschaltung der beiden Kondensatoren Plasma-Target(Kathode) und Plasma-Substrat(Anode). Da die Anzahl der Ladungen Q auf beiden Kondensatoren gleich sein müssen, ist der Spannungsabfall nach $U = Q/C$ an der kleinsten Kapazität C am größten. Aus diesem Grund legt man meist die gesamte Kammer auf das Potential der Anode, wodurch der Substrat-Kondensator wesentlich größer als der Target-Kondensator ist und somit fast die gesamte Spannung am Target abfällt, sprich die Ionen lediglich zum Target hin beschleunigt werden. Diesen Effekt nennt man „self-biasing“ (Gröning 2002). Um die Ionisierungseffizienz der Elektronen im Plasma zu erhöhen, kann man zusätzlich hinter dem Target Permanentmagneten anbringen, deren Magnetfeld die Elektronen auf Kreisbahnen zwingt. Durch den höheren Anteil an Ionen wird die Sputterrate stark gesteigert. Solche Systeme werden als *Magnetron* bezeichnet (Rossnagel 2001). Die höhere Ionisierungseffizienz führt nicht nur zu einer höheren Abscheiderate, sie kann auch zur Senkung des Druckes des Sputtergases in Verbindung mit einer Hochfrequenzspannung auf bis zu 10^{-4} mbar genutzt werden. Herkömmliche Systeme arbeiten im Druckbereich von (10^{-1} bis 10^{-3}) mbar (Thornton und Greene 1994). Die gesputterten Teilchen besitzen nach Thompson (2002) eine Energieverteilung im Bereich geringer Energien, die der Beziehung

$$N(E) \propto \frac{E}{(E + U_s)^3} \quad (2.27)$$

entspricht und ein Maximum bei $U_s/2$ besitzt. $N(E)$ ist hier die Anzahl der gesputterten Teilchen mit der Energie E , während U_s für die Bindungsenergie der Teilchen an der Oberfläche des Targets steht. Falcone (1988) bestimmte die mittlere Energie \bar{E} der gesputterten Teilchen zu

$$\bar{E} = 2U_s \left(\ln \frac{E}{E_{th} - \frac{3}{2}} \right). \quad (2.28)$$

Die Schwellenenergie E_{th} ist hierbei die minimale Energie der ankommenden Ionen des Sputtergases, die nötig ist, um Teilchen durch Impulsübertrag aus dem Target herauszuschlagen. Die Verteilung gesputterter Kupferatome ist in Abbildung 2.15 im Vergleich zu einer thermischen Verdampfung von Kupfer bei 1300 K dargestellt. Die gepunktete Linie entspricht einer Verteilung nach Thompson, während die schwarzen Datenpunkte mittels des Simulationscodes SRIM (Ziegler et al. 2011) errechnet wurden. Das Maximum befindet sich bei Energien, die ungefähr eine Größenordnung höher als die des Maximums der verdampften Kupferatome sind. Die mittlere Energie der gesputterten Teilchen ist fast zwei Größenordnungen größer. Anhand dieses Beispiels ist ersichtlich,

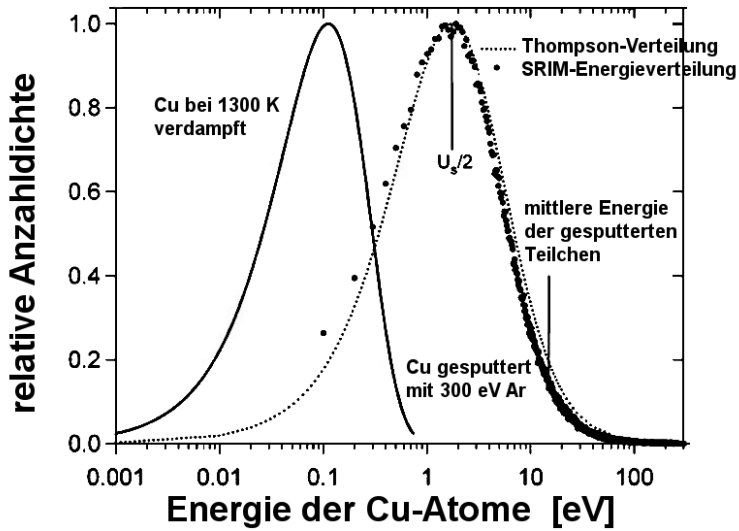


Abbildung 2.15: Energieverteilung der, in die Gasphase übergehenden, Kupferatome: Die gesputterten Cu-Atome besitzen im Vergleich zu verdampften höheren Energien. Entnommen aus Depla et al. (2010).

dass die am Substrat ankommenden Teilchen, welche durch Sputterdeposition entstanden, eine höhere kinetische Energie besitzen als die durch thermisches Verdampfen erzeugten.

3 Anlagen und experimentelle Durchführung

Dieses Kapitel soll zur Darstellung der experimentellen Rahmenbedingungen, die zur Gewinnung der später gezeigten Ergebnisse nötig waren, genutzt werden. Die Aufbauten der verwendeten Wachstumskammern sowie Messplätze werden kurz beschrieben und es wird auf wichtige experimentelle Details und Herausforderungen genauer eingegangen. Ebenso findet eine komprimierte Erläuterung der Messprinzipien aller selbst durchgeführten und in Auftrag gegebenen Analysen statt.

3.1 Substratpräparation

Zur Herstellung sämtlicher Proben wurden ausschließlich prozessfertige 300 mm Siliziumscheiben (sogenannte Si-Wafer) aus der Halbleiterfabrik der Qimonda Dresden GmbH verwendet. Diese Wafer haben die in der Halbleiterindustrie üblichen Reinigungs- und Vorprozessierungsschritte erhalten und wurden in staubdichter Verpackung transportiert und gelagert. Dies machte weitere Reinigungsschritte vor der Abscheidung überflüssig. Die 300 mm Wafer wurden in einem Reinraum an speziellen Arbeitsplätzen, die mit besonders hohem Sauberkeitsgrad an die Bedingungen des Ultrahochvakuums (UHV) in den Abscheideanlagen angepasst sind, in quadratische 40 mm x 40 mm Probenstücke gebrochen. Nach dem Einbau der Proben in die Abscheideanlagen wurden sie in der Anlagenschleuse für mindestens 4 Stunden bei 150°C ausgeheizt, um Adsorbatschichten, welche in diesem Fall hauptsächlich die Gase der Luftatmosphäre und Wasserdampf sind, zu desorbieren. Es kamen im wesentlichen 2 Arten von Substraten zum Einsatz. Das waren einerseits Si-Monitorwafer mit einer Arsengrunddotierung von $(2 \text{ bis } 4) \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^3$ für Kalibrier- und Referenzexperimente und andererseits n^{++} Si-Wafer mit einer entarteten Arsendotierung von $1 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$, auf denen planare Kondensatorstrukturen für die Evaluierung der dielektrischen Eigenschaften aufgebracht wurden. Dieser Wafer waren mit einer 4 bis 19 nm dünnen Bodenelektrode aus Titannitrid (TiN) versehen,

welche entweder bei der Qimonda Dresden GmbH oder dem Fraunhofer-Center Nanoelektronische Technologien (CNT) abgeschieden wurde. Die Verwendung von TiN als Bodenelektrode wurde schon im Unterabschnitt 2.1.1 motiviert. Die hohe Dotierung wurde gewählt, um die Raumladungszone am Si-TiN-Übergang vernachlässigbar gering zu halten und so eine Kontaktierung der Proben durch die Waferückseite mit geringen parasitären Kapazitäten zu ermöglichen. Die Oberflächen der Substrate wurden mit Rasterkraftmikroskopie (AFM, siehe Abschnitt 3.5.1) und Rasterelektronenmikroskopie (REM, siehe Abschnitt 3.5.1) untersucht. Beispiele der Aufnahmen sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Monitorwafer weisen großflächige Plateaus und Täler mit einer lateralen Größe von wenigen μm auf. Sie sind somit als sehr flach zu bezeichnen. Im Gegensatz dazu sind auf den TiN-Substraten deutliche Strukturen erkennbar, wobei die laterale Ausdehnung des Großteils der Körner laut AFM 10-20 nm beträgt. Diese wesentlich rauere Oberfläche des TiN ist dessen Polykristallinität geschuldet.

3.2 Herstellung von Dielektrika

Zur Herstellung der dielektrischen Schichten wurden zwei verschiedene Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung benutzt und miteinander verglichen. Hierbei handelt es sich zum einem um ein Abscheidungsverfahren mittels Molekularstrahlen und zum anderen um die Deposition mit Hilfe von Kathodenzerstäubung. Die Wirkprinzipien beider Methoden sind bereits im Abschnitt 2.2 erläutert worden. Die verwendeten Anlagen und ihre technischen Besonderheiten sowie die relevanten Abscheideparameter werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.2.1 Molekularstrahl-Deposition

Da, die in dieser Arbeit verwendeten Oxide (SrO und ZrO_2) über einen sehr niedrigen Dampfdruck verfügen, mussten Quellen verwendet werden, die in der Lage sind bei hohen Temperaturen zu arbeiten. Hierfür wurden eine Hochtemperatur-Effusionszelle (HT-Zelle) und ein Elektronenstrahlverdampfer eingesetzt. Die HT-Zelle besitzt einen zylindrischen Tiegel, welcher durch Heizwendeln bis auf maximal 2000°C erhitzt werden kann. Im Elektronenstrahlverdampfer wurde das feste Ausgangsmaterial (auch Target genannt) direkt aus dem wassergekühlten Kupfertiegel verdampft. Die Intention dieser Arbeit war es amorphe

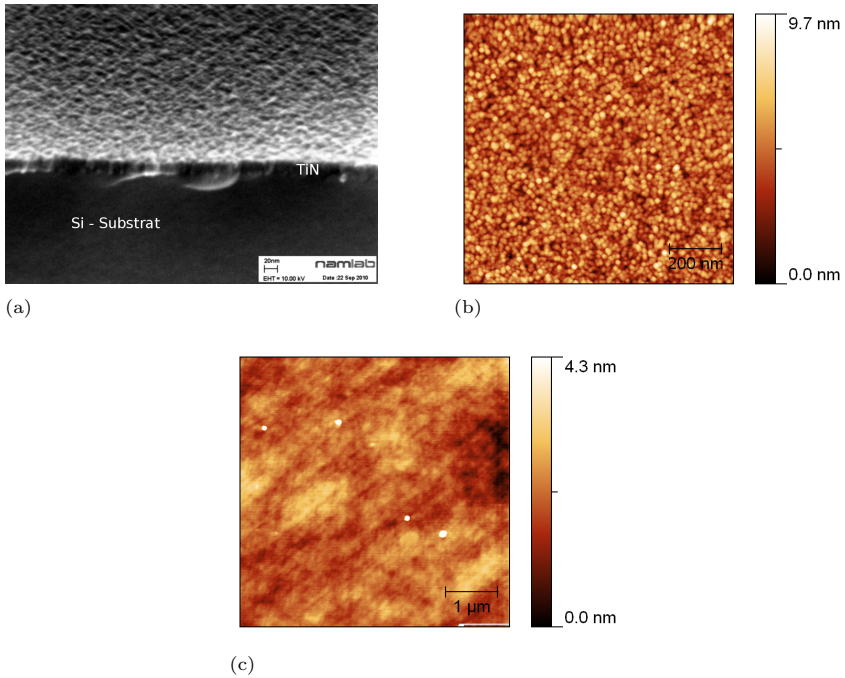


Abbildung 3.1: Beispielaufnahmen von Oberflächen der verwendeten Substrate: (a) Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme (REM, vgl. Abschnitt 3.5.1) eines n^{++} dotierten Si-Wafer mit einer 17 nm dicken TiN-Elektrode (Sicht auf die Bruchkante einer geneigten Probe). Die Rasterkraftmikroskop-Aufnahme (AFM, vgl. Abschnitt 3.5.1) eines vergleichbaren Si-Substrats mit TiN (b) zeigt 10 - 20 nm große Körner, während auf dem deutlich glatteren Si-Monitorwafer (c) nur großflächige Plateaus und die Schleifspuren des Polierens zu sehen sind. Rechts neben den AFM-Bildern sind die Höhenskalen angegeben.

beziehungsweise poly-kristalline Schichten zu wachsen, weshalb die Wachstumstemperatur am Substrathalter auf 100°C begrenzt wurde.

Als Abscheideanlage wurde eine bewährte V80 H Molekularstrahl-Epitaxieanlage (MBE) aus dem Jahr 1987 der Firma VG Semicon eingesetzt (Abbildung 3.2). Diese Maschine kann als eine Standardanlage angesehen werden, da sie weltweit vielfach verkauft wurde und in den Lehrbüchern als Beispiel-MBE-Anlage herangezogen wird (Herman und Sitter 1989, Parker 1985). Es handelt sich hierbei um ein Ultrahochvakuum-System das nach einem Ausheizzyklus von einer Wo-

che mit einer Maximaltemperatur der äußeren Kammerwände von 180°C einen Basisdruck von weniger als $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Während der Abscheidung wird die Pumpleistung durch das Befüllen von zwei doppelwandigen Kühltischen mit flüssigem Stickstoff zusätzlich erhöht. Das führt zu typischen Abscheidedrücken von $1 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die nutzbare Probengröße ist maximal 3 Zoll, wobei hier, wie oben beschrieben, quadratische Bruchstücke von 300 mm Wafern verwendet wurden. Im wesentlichen kann die Anlage in 3 Teile untergliedert werden. Das sind die Schleuse, in der 10 Proben gleichzeitig eingebracht werden können, die Präparationskammer, die im Rahmen dieser Arbeit zur Zwischenlagerung der Proben im Vakuum genutzt wurde und die Wachstumskammer, der Hauptteil der gesamten Anlage. Der prinzipielle Aufbau der Wachstumskammer ist in Abbildung 3.2 (b) schematisch dargestellt. In diese können bis zu 8 Quellen installiert werden, die jeweils mit separaten Blenden (sogenannten Shuttern) geöffnet und verschlossen werden können. Das Substrat wird mit der zu beschichtenden Seite nach unten in einen Probenhalter ex situ eingebaut und kann mittels einer Transferschiene, eines Transferwagen und sogenannten *Wobble-Sticks* von der Schleuse bis in die Wachstumskammer befördert werden. Hier wird der Probenhalter in den zentral angeordneten Manipulator geladen. Der Manipulator ist schwenkbar, so dass die Probe in die Wachstumsposition mit Blick auf die Quellen, die Ladeposition und eine den Quellen abgewandte Kalibrierposition gefahren werden kann. Da der Manipulator über keinen Hauptschutter verfügt, ist die Kalibrierposition nötig um den Molekülstrahl bei geöffnetem Quellenschutter zu messen ohne die Proben zu beschichten. Dies erfolgt zum Beispiel durch die seitlich neben der Wachstumsposition angeordnete Quarzmikrowaage. Hier wurde sie mit einem STC-200A Controller von Sycon betrieben.

Zur Herstellung von reinem ZrO_2 wurden drei verschiedene Ansätze getestet und miteinander verglichen. Das waren die Verdampfung metallischen Zirkoniums bei gleichzeitiger Injektion von molekularem Sauerstoff, die Verdampfung eines ZrO_2 -Targets im UHV bzw. die Verwendung desselben Oxid-Targets bei gleichzeitigem Einlass von Sauerstoff. Für die Herstellung von SrZrO_3 wurde SrO und ZrO_2 koverdampft. Die genannten Ansätze werden in der nächsten Unterabschnitten erläutert.

Verdampfung von Zirkoniumdioxid in Ultrahochvakuum: ZrO_2

ZrO_2 ist eine Material mit einem sehr niedrigen Dampfdruck, dass bedeutet, um es in die Gasphase zu überführen, muss man es auch in UHV-Bedingungen auf

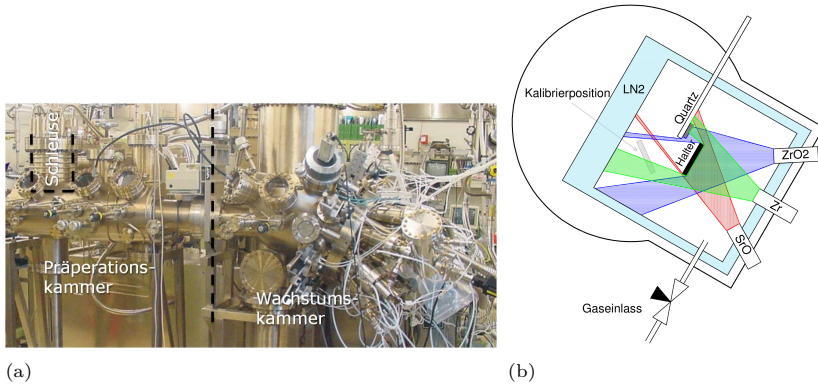


Abbildung 3.2: (a) Molekularstrahl-Epitaxieanlage V80 H von VG Semicon mit der Unterteilung in die 3 Kammerabschnitte. (b) Schematische Darstellung der Wachstumskammer mit Anordnung der Zellen und des Schwingquarzes: Der Wachstumsraum ist von einem doppelwandigen Kühlschild umschlossen, welches von flüssigem Stickstoff (LN2) durchflossen ist. Zu beachten ist, dass der Quarz nicht von allen Quellen im gleichen Maß bedampft wird.

sehr hohe Temperaturen erhitzen. Aus diesem Grund wurde für die Verdampfung ein Elektronenstrahlverdampfer TT-3/6 der Firma Telemark gewählt, da selbst eine Hochtemperatur-Effusionszelle keine ausreichend hohen Temperaturen erzeugte. Als Verdampfermaterial wurde ein gesintertes ZrO_2 -Target mit einer Reinheit von 99,95 % der Firma Matek GmbH benutzt. Die Elektronenkanone wurde mit 290 bis 320 Watt betrieben. Dies resultierte in Wachstumsraten von 0,06 bis 0,18 Å/s. Hierbei stellte sich eine wesentliche Schwierigkeit bei der Benutzung der Telemark-Quelle heraus. Einstellbar sind ausschließlich der Elektronenemissionsstrom und die Beschleunigungsspannung, ohne dass Magnetfeld zur Ablenkung der Elektronen kontrollieren zu können. Man kann den Auftreffpunkt des Elektronenstrahls auf dem Target und die Strahlgeometrie nur leicht mit Emissionsstrom und Spannung beeinflussen. Das bedeutet Auftreffpunkt, Geometrie und Leistung werden gleichzeitig geändert, falls man einen der Quellenparameter anpasst. Zusätzlich ist der Elektronenstrahl bei konstanten Parametern auf ein und dieselbe Stelle fokussiert. Da ZrO_2 unter den verwendeten Vakuumbedingungen nicht schmilzt, sondern direkt sublimiert, wird in der Mitte des Targets während der Verdampfung ein Krater erzeugt (siehe Abbildung 3.3). Das wiederum führt zu einer Veränderung des Molekülstrahls und dementsprechend der Wachstumsrate.

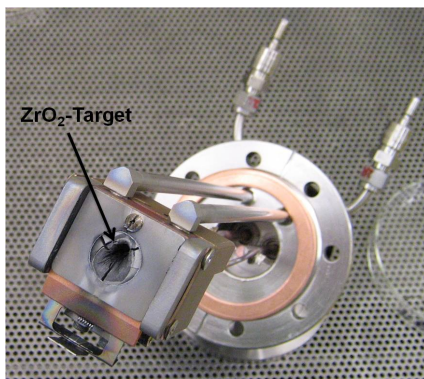


Abbildung 3.3: Telemark-Elektronenkanone mit ZrO₂-Target: während der Verdampfung hat sich ein deutlicher Krater im Target gebildet.

Die angesprochenen Schwierigkeiten und Limitationen bei der Verwendung der Telemark-Kanone führten dazu, dass für weitere Versuchsreihen mit einem Elektronenstrahlverdampfer des Typs EBVV 63-4 von Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH gearbeitet wurde. Diese Elektronenkanone mit der passenden Steuer elektronik Genius von Ferrotec bietet den Vorteil, dass das Magnetfeld direkt steuerbar ist und ein gezieltes Positionieren des Elektronenstrahls sowie ein Abrastern des Targets erlaubt werden. Folglich ist ein gleichmäßigeres Abtragen des Targets möglich, wodurch dessen Lebensdauer erhöht und eine Änderung der Abscheiderate mit fortschreitender Nutzungsdauer verringert wurde. Die EBVV wurde mit einer Leistung von ca. 180 W betrieben, dabei betrug die Wachstumsrate ca. 0,1 Å/s.

Verdampfung metallischen Zirkoniums in einer Sauerstoffatmosphäre: $\text{Zr} + \text{O}_2$

Das metallische Zirkonium (Zr) wurde ebenfalls mit der EBVV-Elektronenkanone verdampft. Die oben angesprochenen Probleme der Kraterbildung treten hier nicht auf, da das Zr aufschmilzt. Jedoch muss darauf geachtet werden, dass die Quelle in einen der unteren Quellenflansche installiert ist, da sonst das aufgeschmolzene Zr aus dem Kupferblock der Quelle herausfließen kann. Das verwendete Verdampfermaterial war ein vorgeformtes metallisches Zirkoniumtarget mit einer Reinheit von 99,5 %, welches ebenfalls von der Mateck

GmbH bezogen wurde. Während der Abscheidung wurde ein Sauerstoffpartialdruck von ca. $1 \cdot 10^{-7}$ mbar eingestellt, um das Zr zu oxidieren. Eine Regelung des Sauerstoffpartialdruckes über die Druckmessröhre der Kammer ist während der Benutzung der Elektronenkanonen nicht möglich, da die Röhre gestört wird. Dies wird wahrscheinlich durch Streuelektronen der Elektronenkanonen verursacht. Zusätzlich erzeugt das verdampfte Material ebenfalls einen Partialdruck, der die Messung verfälscht. Deshalb musste die Regelung des Sauerstoffflusses vor der Abscheidung kalibriert werden. Sie erfolgte über einen Druckregler in der Gaseinlassleitung, welcher über eine Verjüngung der Leitung mit der Wachstumskammer verbunden ist. So entsteht auf der Gasseite ein Druckstau, der für eine regelbare Druckerhöhung sorgt, wobei auf der Vakuumseite nur geringe Gasmengen injiziert werden.

Die Anzahl der Gasmoleküle ω_i des Hintergrunddruckes, welche die Substratoberfläche innerhalb einer Sekunde pro Fläche treffen, kann mit Hilfe des Partialdruckes p_i , der molaren Masse M_i und der Gastemperatur T (Herman und Sitter 1989) berechnet werden:

$$\omega_i = p_i \sqrt{\frac{N_A}{2\pi k_B M_i T}}. \quad (3.1)$$

Hierbei sind N_A die Avogadro-Konstante und k_B die Boltzmann-Konstante. Ferner errechnet sich aus der Wachstumsrate des ZrO_2 r_{Zr} die, am Substrate pro Fläche und Zeit inkorporierte, Zahl an Zr-Atomen zu (Ohring 2002):

$$\omega_{\text{Zr}} = r_{\text{Zr}} \rho_{\text{Zr}} \frac{N_A}{M_{\text{Zr}}}. \quad (3.2)$$

In der ersten Näherung würde man annehmen, dass pro Zr-Atom ein O_2 -Molekül eintreffen muss, um stöchiometrisches ZrO_2 zu erzeugen. Das bedeutet, das Verhältnis beider Auftreffraten C_i

$$C_i = \frac{\omega_i}{\omega_{\text{Zr}}} = \frac{p_i M_{\text{Zr}}}{r_{\text{Zr}} \rho_{\text{Zr}} \sqrt{2\pi k_B N_A M_i T}}. \quad (3.3)$$

wäre gleich 1. In Verbindung mit der molaren Masse des O_2 $M_{\text{O}_2} = 32,0 \text{ g/mol}$, einem O_2 -Partialdruck $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar, der Dichte des Zr $\rho_{\text{Zr}} = 6,5 \text{ g/cm}^3$, der molaren Masse des Zr $M_{\text{Zr}} = 91,2 \text{ g/mol}$ und einer Gastemperatur von 300 K ergibt sich daraus eine Zr-Wachstumsrate von $0,062 \text{ Å/s}$. Unter der Annahme einer Dichte des resultierenden ZrO_2 von $\rho_{\text{Zr}} = 5,7 \text{ g/cm}^3$ entspräche dies einer Wachstumsrate des ZrO_2 von $r_{\text{ZrO}_2} = 0,096 \text{ Å/s}$. Das heißt, mit einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar könnte eine ZrO_2 -Wachstumsrate erreicht werden, welche ähnlich der Rate unter Verwendung des oxidischen Targets ist.

Die getätigte Vereinfachung setzt voraus, dass jedes eintreffende O_2 -Molekül zum Schichtwachstum beiträgt. Allerdings ist dies eher unwahrscheinlich, weshalb die Verdampfungsrate des Zr deutlich gedrosselt und so ein Überangebot an O_2 eingestellt wurde. Die resultierende ZrO_2 -Rate betrug 0,024 bis 0,026 Å/s bei einer verwendeten Leistung von 450 bis 480 W.

Verdampfung von Zirkoniumdioxid in einer Sauerstoffatmosphäre: $\text{ZrO}_2 + \text{O}_2$

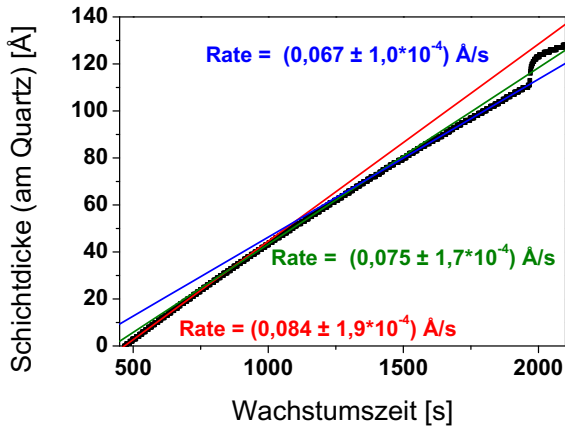
Bei der dritten Methode zur Herstellung von ZrO_2 -Schichten handelt es sich um eine Kombination der beiden bereits genannten. Hierbei wurde das bereits erwähnte ZrO_2 -Target mit dem EBVV-Elektronenstrahlverdampfer bei 180 W und einem Sauerstoffpartialdruck von ca. $1 \cdot 10^{-7}$ mbar verdampft. Die Wachstumsrate betrug analog zum oxidischen Target in UHV ebenfalls ca. 0,1 Å/s.

Herstellung von Strontiumzirkonat SrZrO_3

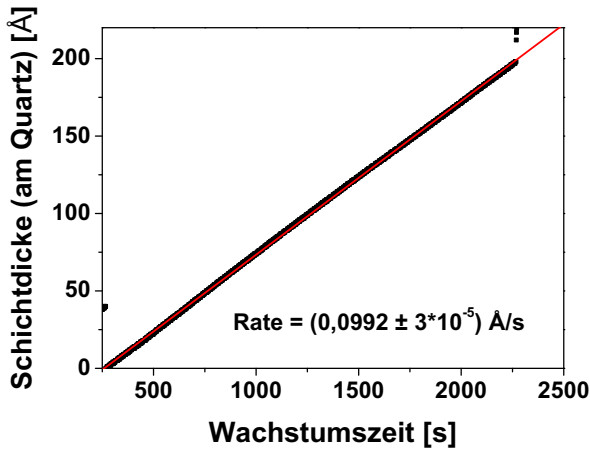
Die Abscheidung von SrZrO_3 -Schichten wurde mittels gleichzeitigem Verdampfen von SrO und ZrO_2 durchgeführt. Dies erfordert den Molekülstrom aus beiden Quellen so konstant wie möglich zu halten.

Wie schon oben angesprochen, entstehen während des Betriebs der Elektronenkanone Krater in dem ZrO_2 -Target, welche durch den Wechsel zur EBVV verringert werden konnten. Dennoch ist die Abscheiderate durch diesen Effekt beeinflusst. Abbildung 3.4 zeigt einen typischen Verlauf der, von der Quarzmikrowaage aufgezeichneten, Schichtdicke mit fortschreitender Wachstumszeit während des Betriebes der EBVV mit konstantem Emissionsstrom. Die Abscheiderate verringert sich von anfangs mehr als 0,08 Å/s (rote Gerade) bis auf unter 0,07 Å/s (blaue Gerade) nach etwa 1500 s. Das entspricht einer Abnahme der Rate von fast 20 %. Um die Schwankungen der Abscheiderate zu kompensieren wurde die EBVV mit einem analogen Regelausgang des Controllers der Quarzmikrowaage verbunden. So kann der Emissionsstrom der EBVV über einen PID-Regler des Schwingquartzkontrollers eingestellt und die Rate stabilisieren werden (siehe Abbildung 3.4). Zu beachten ist, dass die in beiden Diagrammen angegebenen Schichtdicken unkalibrierte nominell aufgezeichnete Werte sind und deshalb von den eigentlichen Wachstumsraten unterscheiden können.

Die geregelte ZrO_2 -Abscheidung ist auch während der simultanen Abscheidung mit SrO möglich, da die Position der SrO-Quelle so gewählt wurde, dass sie



(a)



(b)

Abbildung 3.4: Dargestellt ist die Schichtdicke (unkalibriert), die vom Schwingquarz mit fortschreitender Wachstumszeit detektiert wird. Wird die Elektronenkanone während des ZrO_2 -Wachstums mit einem konstantem Emissionsstrom (a) betrieben, sinkt die Wachstumsrate mit der Zeit deutlich ab. Lässt man jedoch den Emissionsstrom durch einen Schwingquarz regeln (b) bleibt sie nahezu konstant.

den Schwingquarz nur unwesentlich beeinflusst (vgl. Abbildung 3.2). Als nützliche Parameter haben sich $P = 40$, $I = 1$ s und $D = 0$ s herausgestellt. Wichtig ist, dass die Nachregelung sehr langsam und in kleinen Schritten durchgeführt wird, da große Sprünge im Emissionsstrom ein Nachschwingen des Schwingquarzes verursachen, was in Extremfälle auch zu negative angezeigte Raten führen kann. In solchen Fällen gerät die automatische Regelung außer Kontrolle. Die minimale manuelle Schrittweite des EBVV-Kontrollers ist noch groß genug, um genau diesen Effekt hervorzurufen, was eine manuelle Nachregelung während des Abscheideprozesses ausschließt.

Für die Verwendung von SrO als Quellenmaterial sprachen zwei Hauptgründe. Erstens ist es nicht zwingend notwendig zusätzlichen Sauerstoff zur Oxidation des Sr während der Abscheidung zur Verfügung zu stellen. Zweitens ist die Handhabung von SrO bei der Beladung der Quelle mit weniger Schwierigkeiten behaftet als bei elementarem Sr, da Aufgrund der hohen Reaktivität mit Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit die Standardlieferanten Sr-Granulat üblicherweise nur in einer mit Öl gefüllten Verpackung anbieten. Wegen der großen Oberfläche des Granulats wurde das Risiko einer Verunreinigung der UHV-Anlage durch Ölrückstände trotz aufwendiger Reinigungsprozedur als zu hoch bewertet. Beim Einbau des SrO muss auf eine zügige Arbeitsweise vom Befüllen des Tiegels über das Montieren der Quelle bis hin zum Abpumpen der Anlage geachtet werden, da SrO sehr hygroskopisch ist und dementsprechend mit der Luftfeuchtigkeit Strontiumhydroxid bildet. Ein geübtes Team von 2 Personen kann das durchaus in weniger als 5 min realisieren.

Der Dampfdruck von SrO ist hoch genug, um nicht notwendigerweise einen Elektronenstrahlverdampfer verwenden zu müssen. Dennoch kann man nicht auf eine standardmäßige Knudsenzelle zurück greifen, sondern muss eine Hochtemperatur-Effusionszelle verwenden. Die hier verwendete Zelle ist eine HTC 40-10-340 der Firma Createc Fischer & Co. GmbH mit Tiegeln aus zuerst glasartigem Kohlenstoff (kurz VC vom englischen vitreous carbon) und später ZrO_2 . Auf den Einfluss des Tiegels aus glasartigem Kohlenstoff und die daraus resultierende Kohlenstoffkontamination der Schichten soll später im Unterabschnitt 4.2.1 eingegangen werden. Die maximale Betriebstemperatur beträgt 2000°C . Der Hauptunterschied zu einer idealen Knudsenzelle ist neben der höheren Betriebstemperatur die Form des Tiegels. Der Tiegel einer idealen Knudsenzelle besteht aus einem relativ großen Volumen im Verhältnis zur Tiegelöffnung, so dass das austretenden Material nach dem Öffnen des Quellenshutters das thermodynamische Gleichgewicht im Tiegel kaum beeinflusst. Der Tiegel einer Hochtemperaturzelle ist ein Zylinder mit relativ großer Öffnung, dadurch wird das Gleichgewicht im Tiegel stärker beeinflusst und es ist ein größerer Transient der Abscheiderate nach Öffnen des Quellenshutters zu erwarten (Herman und Sitter

1989). Jedoch werden vom Starten der Elektronenkanone bis zum Einschwingen des Schwingquarzes und Stabilisieren der ZrO_2 -Rate ca. 10 bis 20 min benötigt, bei denen der SrO-Shutter schon geöffnet ist, weshalb der Transient der SrO-Quelle keinen starken Einfluss hat.

Zur Kalibrierung der Molekülströme der SrO- und ZrO_2 -Quellen wurden Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA, siehe Abschnitt 3.5.3) herangezogen. Im Falle des ZrO_2 -Strahls ist die Vorgehensweise recht simpel. Hierzu muss die vom Schwingquarkontroller angezeigte Dicke mit Hilfe der eingestellten Dichte in eine Massenbelegung (g/cm^2) umgerechnet werden und mit der durch RFA gemessenen Massenbelegung mittels Korrigieren des sogenannten Tooling-Faktors am Kontroller abgeglichen werden. Zur Festlegung der SrO-Rate werden mehrere Testschichten bei unterschiedlichen SrO-Zellentemperaturen gewachsen und mit RFA ebenfalls die Massenbelegung bestimmt. Unter der Verwendung konstanter Abscheidebedingungen ist die Depositionsrate proportional zum Molekülstrom, dessen Temperaturabhängigkeit durch Gleichung 2.24 beschrieben ist (siehe Abschnitt 2.2). Da in einem der Faktoren dieser Gleichung sich eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur verbirgt, ist es ratsam den natürlichen Logarithmus der Abscheiderate r über der Temperatur darzustellen. Das heißt aus Gleichung 2.24 folgt für die Rate

$$\ln r = a - \frac{b}{T} - \ln \sqrt{T}. \quad (3.4)$$

Im Term a verbergen sich alle Vorfaktoren und in b sämtliche Faktoren des Exponenten. In Abbildung 3.5 sind die Ergebnisse der RFA-Analysen für das Beispiel der Verwendung des ZrO_2 -Tiegels dargestellt (schwarze Datenpunkte). Die rote Fitkurve zeigt, dass die SrO-Abscheiderate der Hochtemperatur-Effusionszelle dem theoretischen Modell folgt. Da der $\ln \sqrt{T}$ -Term sich im Arbeitsbereich der ZrO_2 -Verdampfung (1600 bis 1900 K) nur marginal ändert, kann man ihn zum konstanten Term a hinzuaddieren und den Fit mit der, in Abbildung 3.5 blau dargestellten, vereinfachten Form durchführen. Die Datenpunkte können so völlig gleichwertig abgebildet werden. Nach diesem Kalibrierungsexperiment ist es möglich die nötige Zellentemperatur für die gewünschte Abscheiderate zu errechnen und einzustellen.

3.2.2 Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung (oder Sputterdeposition) wurde in einem UHV-Mehr-kammer-System des Herstellers Bestec GmbH durchgeführt. Hierbei handelt es

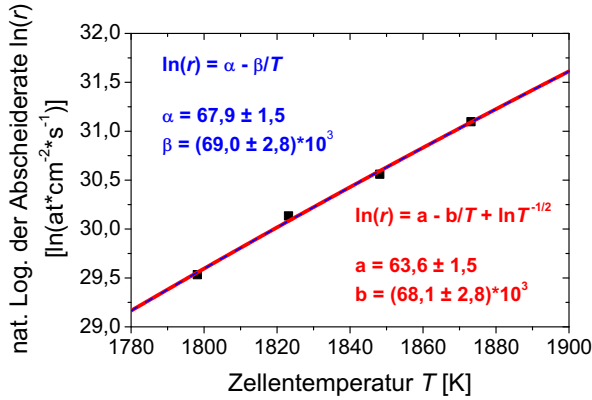


Abbildung 3.5: SrO-Quellenkalibrierung am Beispiel des ZrO_2 -Tiegels: Die Abscheiderate r folgt der, mit Gleichung 3.4 (rote Gleichung, rote Fitkurve) beschriebenen, exponentiellen Abhängigkeit von der Zellentemperatur T . Der Wurzelterm liefert in diesem Temperaturbereich einen vernachlässigbaren Beitrag, sodass die blaue Gleichung (blaue Fitgerade) als Näherung genutzt werden kann.

sich um ein System mit drei Abscheidekammern, die über eine zentrale Verteilerkammer mit automatischem Proben transfer verbunden sind (siehe Bild Abbildung 3.6 (a)). Die Kammern können mit jeweils einer Probe beladen werden. Über eine Schleusenkammer am Verteiler können 10 Proben ins System eingebracht werden, die in einem Speicher, ebenfalls am Verteiler, unter UHV-Bedingungen gelagert werden. Für die hier dargestellten Experimente wurde ausschließlich die Kammer 2 benutzt. In dieser Kammer befinden sich 4 RF-Magnetronquellen (13,56 MHz) in konfokaler Anordnung zum simultanen Abscheiden von Oxiden (siehe Abbildung 3.6 (b)), deren Targetgröße jeweils 3 Zoll beträgt. Jede Quelle besitzt einen eigenen Quellenshutter, um Kontaminationen beim Betrieb einer anderen Quelle zu vermeiden. Drei dieser Quellen wurden mit einem ZrO_2 -, einem stöchiometrischen SrZrO_3 - und einem metallischen Sr-Target ausgerüstet (wie in Abbildung 3.6 (c) gezeigt), so dass ZrO_2 und $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schichten verschiedener Stöchiometrien hergestellt werden konnten. Sowohl der Neigungswinkel der Quelle als auch der Abstand von Targetoberfläche zu Substrat können variiert werden. Jedoch sind die einstellbaren und weiter unten angegebenen Winkel und Höhen nicht die tatsächlichen Neigungswinkeln oder Substratabstände. Es handelt sich hier um relative Werte, die im Falle der Winkel in *inch* und im Falle der Substratposition in *mm* angegeben werden, da das die Maßeinheiten sind, welche an der Maschine eingestellt wer-

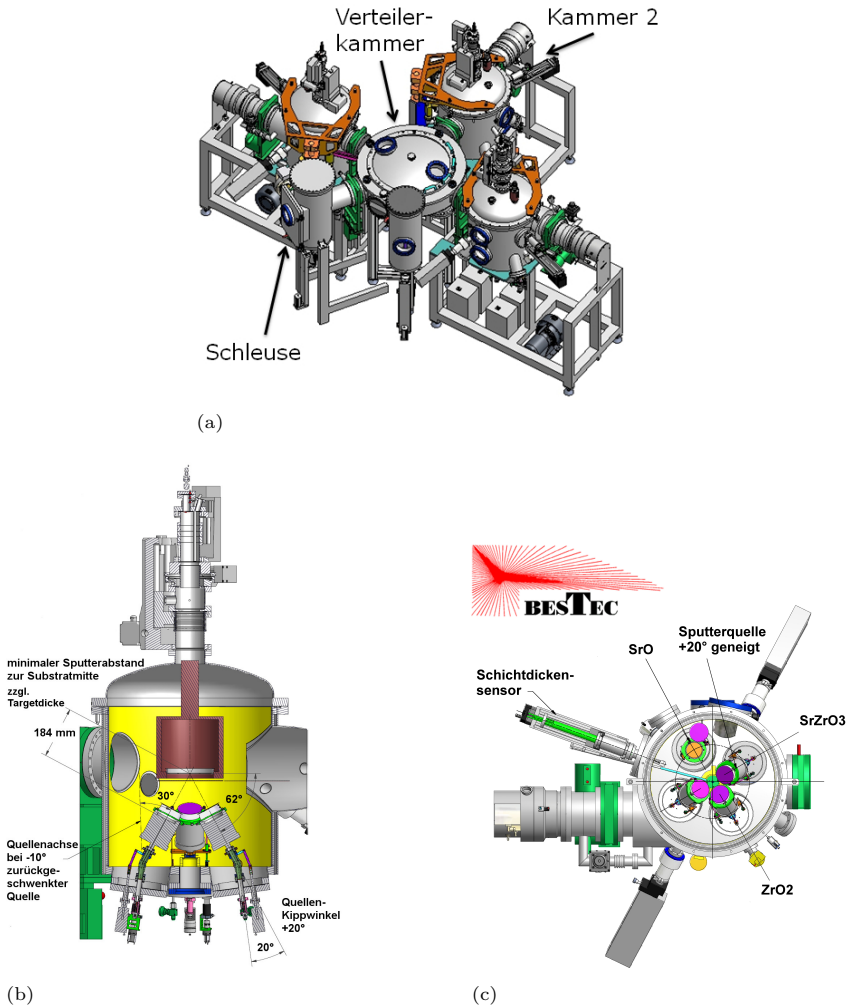


Abbildung 3.6: UHV-Mehrkommer-Sputtersystem der Firma Bestec GmbH Berlin: (a) Gesamtansicht des Sputter-Clusters. (b) Schematische Darstellung der konfokalen Anordnung der Sputterquellen. Die vierte Quelle ist zur besseren Sicht auf die Anordnung nicht eingezeichnet. (c) Draufsicht auf die Sputterkammer 2 mit den Positionen der verwendeten Targets. Die Bilder wurden aus der Anlagenbeschreibung (BESTEC 2008) mit freundlicher Genehmigung der Bestec GmbH entnommen.

den. Die Quellen können von 0,25 inch (entspricht -2° zur Substratnormalen) bis 1 inch (entsprechend 28°) variiert werden. Die Substratposition kann von 100 mm (maximaler Abstand) bis 240 mm (minimaler Abstand) gefahren werden. Der Substrathalter ist mit einer Rotation bezüglich der Substratnormalen ausgerüstet, um eine Schichtdicken- und Stöchiometriehomogenität zu gewährleisten. Zusätzlich ist ein Substratshutter installiert, so dass ein Einsputtern bei geöffneter Quelle zur Konditionierung des Targets möglich ist. Die Konditionierung kann anhand eines Schwingquarzes überwacht werden. Der Basisdruck der Kammer 2 ist $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Das verwendete Sputtergas war Argon mit einer Reinheit von 99,9999 %. Der Sputterdruck betrug $1,1 \cdot 10^{-3}$ mbar bei einem Fluss von 20 sccm. Der Druck wird mit einem Baratron-Kapazitätsmanometer überwacht und über den Steuerkreiskreis eines Schmetterlingsventils geregelt, wodurch konstante Prozessbedingungen ermöglicht werden. Die maximal mögliche Probengröße entspricht 150 mm Wafer, wobei auch hier mit Hilfe eines Adapterhalters quadratische Probenstücke von 40 mm x 40 mm benutzt wurden. Mit diesem Adapter konnten bis zu 5 solcher Probenstücke gleichzeitig beschichtet werden, was eine deutlich höhere Probenausbeute im Vergleich zur MBE-Anlage darstellt. Die Abscheidung wurde ohne zusätzliches Heizen des Substrates durchgeführt.

Sputterdeposition von ZrO_2

Für die Herstellung von ZrO_2 -Schichten mittels Sputtern wurde ein ZrO_2 -Target mit einer Reinheit von 99,99 % der Firma Mateck GmbH verwendet. Es wurde eine Leistung von 150 W verwendet. Dieser Wert wird vom Quellenhersteller als sichere maximale Leistung mit Bezug auf die Targetkühlung für ein 3 Zoll Oxidtarget angegeben. Die Einstellung der Schichtdickenhomogenität über die 5 Probenstücke war ein Prozess der sich über mehrere Probenserien ausdehnte, da Winkel, Substratabstand, Leistung und Sputterdruck sich auf das Plasma auswirken. Das bedeutet, die erste messtechnisch ausgewertete Serie weist noch einen Gradienten von ca. 7 % von Mitte der Zentrumsprobe bis zum äußeren Rand der äußeren Proben auf. Bei späteren Serien konnte der Gradient bis auf 1 % und darunter gesenkt werden. Die optimalen Parameter für ZrO_2 , in der in Abbildung 3.6 (b) eingezeichneten Quelle, sind eine Substratposition von 180 mm und ein Quellenwinkel von 0,44 inch bei 150 W und $1,1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Diese resultieren in eine Wachstumsrate von ca. 0.075 \AA/s .

Sputterdeposition von $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$

Der erste Ansatz, um SrZrO_3 -Schichten mit Sputterdeposition abzuscheiden, war ein stöchiometrisches SrZrO_3 -Target zu verwenden. Es wurde von Neyco mit einer Reinheit von 99,9 % geliefert. Auch hier konnte ein anfangs noch sehr starker Gradient von 14 % auf unter 1 % reduziert werden. Die optimalen Parameter sind ein Winkel von 0,59 inch und eine Höhe von 220 mm für 150 W und $1,1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Daraus ergibt sich eine Wachstumsrate von ca. 0,20 Å/s.

Um die Stöchiometrie der Proben zu variieren wurde zuerst ein SrO -Target getestet. Auch hier wurde, wie schon zuvor im Abschnitt 3.2.1 beschrieben, auf einen zügigen Einbau des Targets geachtet. Bedingt durch den Aufbau der Sputterquellen ist das Target während des Einbaus in die Anlage 10 bis 15 min der Luft ausgesetzt, dementsprechend deutlich länger als beim Einbau in die MBE-Anlage. Es stellte sich schon nach kurzer Nutzungsdauer heraus, dass sich im Target Risse bildeten, gefolgt vom Ablösen einzelner Targetstücke bis hin zur völligen Unbrauchbarkeit. Wahrscheinlich wurde das Target durch die Luftfeuchtigkeit in Verbindung mit der starken Beanspruchung durch der Sputterprozess selbst zerstört. SrO in Form eines Targets stellte sich für die Sputterdeposition als nicht praktikabel heraus. Deshalb wurde zu einem metallischem Sr -Target übergegangen und der erhöhte Aufwand mit einem in Öl verpackten Quellenmaterial in Kauf genommen. Die Reinigungsprozedur ist bei einem massiven Target wesentlich erfolgversprechender als bei einem Granulat mit einer um ein Vielfaches größeren Oberfläche. Sie wird im Abschnitt A.1 detailliert beschrieben. Das Target wurde von der Mateck GmbH mit einer Reinheit von 99,9 % bezogen.

Die Sputterraten des Sr ist um Größenordnungen höher als die der hier verwendeten Oxide, so dass selbst bei einem Betrieb der Quelle mit der geringsten stabilen Leistung von 50 W die Rate im Mittel noch etwa das 3-fache der Rate des ZrO_2 -Targets bei der maximalen Leistung von 150 W ist. Deshalb musste die Sr -Rate künstlich reduziert werden. Dies wurde, während des gleichzeitigen Sputterns beider Targets, durch zeitweises Schließen des Sr -Quellenshutters bei ständig geöffnetem ZrO_2 -Shutter realisiert. Mit dem Verhältnis von geöffneter zu geschlossener Zeit wurde die Stöchiometrie des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ eingestellt. Hierbei muss man darauf achten, dass solange der Shutter geöffnet ist, der Substrathalter genau ganzzahlige Umdrehungen vollführt. Andernfalls erzeugt man eine Stöchiometrieinhomogenität.

Die Schichtdickenvariation konnte unter Verwendung einer Substrathöhe von 180 mm, eines Winkels der Sr -Quelle von 0,542 inch und einer Leistung von 50 W in Verbindung mit den oben genannten Einstellungen für ZrO_2 auf weni-

Tabelle 3.1: Verwendete Sputterparameter für die verschiedenen Targets: Der Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten Proben wurde mit den initialen Parametern gewachsen. Die Angaben für *Winkel* und *Substrathöhe* sind Relativangaben, die so an der Anlage einzustellen sind. Es handelt sich nicht um tatsächliche Neigungswinkel oder Substratabstände.

Target	Leistung [W]	Winkel [inch]	Substrathöhe [mm]	Sputterdruck [mbar]
initiale Parameter				
ZrO ₂	150	0.440	180	$1.1 \cdot 10^{-3}$
SrZrO ₃	150	0.590	220	$1.1 \cdot 10^{-3}$
Sr	50	0.542	180	$1.1 \cdot 10^{-3}$
Parameter nach Umbau und Reparaturen (Rekonditionierung)				
ZrO ₂	150	0.496	180	$1.1 \cdot 10^{-3}$
Sr	50	0.648	180	$1.1 \cdot 10^{-3}$

ger als 3 % gesenkt werden. Zu einem weiter fortgeschrittenen Zeitpunkt dieser Arbeit, nachdem die Wachstumsexperimente des Ko-Sputterns bereits einige Zeit abgeschlossen waren, wurde ein systematischer Fehler in der Stöchiometriebestimmung der RFA festgestellt. Eine genauere Beschreibung hierzu ist in Abschnitt 3.5.3 gegeben. Dies führte dazu, dass das Wachstum wieder aufgenommen werden musste. Jedoch waren in der Zwischenzeit einige Targets in der Wachstumskammer gewechselt und eine Reparatur am Manipulator durchgeführt worden. Dies hat aufgrund von Oxidation das Sr-Target stark in Mitleidenschaft gezogen. Erst durch ein konditionierendes Sputtern des Targets über 2 Tage hinweg, konnten annähernd bekannte Prozessparameter wiederhergestellt werden. Um die Homogenität der vorherigen Probe zu reproduzieren, mussten erneut Kalibrationsserien gewachsen und die Winkel der Quellen angepasst werden. Sie sind gemeinsam mit den anfänglichen Parametern in Tabelle 3.1 angegeben.

3.3 Thermische Behandlung nach der Abscheidung

Nach der Abscheidung der dielektrischen Schichten wurden die Proben ex situ thermisch behandelt, um deren elektrische Eigenschaften positiv zu beeinflus-

sen. Hierbei wurden zwei verschiedene Arten von Experimenten durchgeführt. Zum Einen wurden die Dielektrika in eine kristalline Phase mit höherer Dielektrizitätszahl überführt, das heißt die Kapazität der Kondensatorstrukturen erhöht. Zum Anderen wurde das Leckstromverhalten der Schichten durch Ausheilexperimente verbessert. Beide werden weiter unten genauer beschrieben. Es wurden zwei verschiedene Öfen genutzt, um einen weiten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000°C abdecken zu können. Für Temperaturen von 350°C und mehr wurde ein *SHS 2800* von AST verwendet. Dieser Ofen ist für schnelle thermische Prozessierung bei Atmosphärendruck konzipiert. Es können Rampen von bis zu mehreren 100°C/s durchgeführt werden. Der Betrieb unter 350°C ist nicht möglich, da die Temperatur über ein Pyrometer gesteuert wird, welches erst ab 350°C verlässliche Messwerte liefert. Als Prozessgase wurden Sauerstoff und Stickstoff mit einer Reinheit von jeweils 99,9999 % verwendet. Der Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 350°C wurde mit einem *SRO-706* von ATV abgedeckt. Dies ist ein Vakuumofen mit einem Basisdruck von 0.01 mbar, der bei maximal 400°C betrieben werden kann. Im Bereich von 0.01 bis 130 mbar kann der Druck über ein Schmetterlingsventil geregelt werden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Experimenten in der AST wurde diese Funktion nicht genutzt und stattdessen der Druck manuell auf 0,5 bar bei den maximal möglichen Flüssen von 1000 sccm (O_2) und 200 sccm (N_2) eingestellt. Auch hier wurden 99,9999 %-tiger Sauerstoff und Stickstoff verwendet. Die möglichen Temperaturrampen sind hier deutlich geringer als bei der AST-Maschine. Die maximale Temperatur kann in ca. 2 bis 3 min erreicht werden. Die Temperaturkontrolle findet über ein Thermoelement, welches in direktem Kontakt mit dem Probenhalter steht, statt.

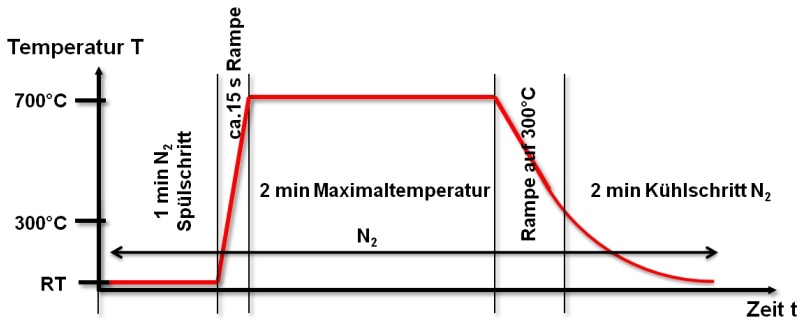
3.3.1 Kristallisationsexperimente

Ein fundamentaler Bestandteil dieser Experimente ist die Bestimmung der Kristallisationstemperatur der untersuchten Materialien. Hierfür wurden mehrerer Proben bei verschiedenen Temperaturen getempert und sowohl mit Röntgendiffraktometrie bei streifendem Einfall (kurz GID, siehe Unterabschnitt 3.5.4) als auch durch elektrische Messungen ausgewertet. Dies setzt voraus, dass man sehr ähnliche, im Idealfall identische, Proben verwendet, um eine belastbare Aussage treffen zu können. Wie in Unterabschnitt 3.2.2 beschrieben, wurde viel Aufwand betrieben, um eine sehr gute Homogenität in der Sputter-Anlage zu erreichen. Deshalb ist schon bei einem Abscheidungsprozess und zusätzlichem Spalten der quadratischen Probenstücke genügend Probenmaterial vorhanden, um

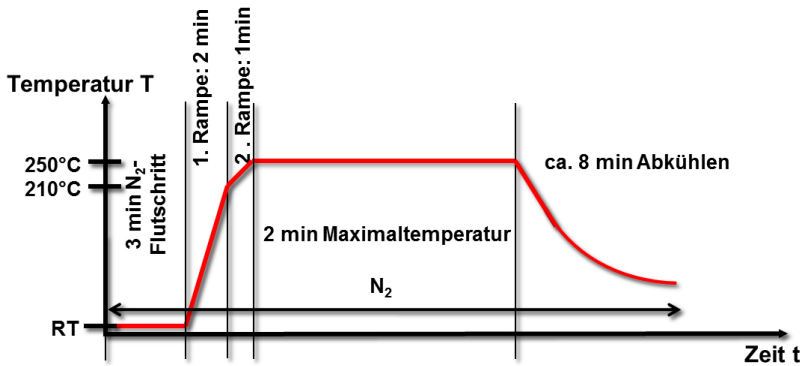
solch eine Temperaturserie für gesputterte Proben durchzuführen. Dies gewährleistet eine hohe Vergleichbarkeit der Proben. Die Kristallisation der dielektrischen Schichten nach der Abscheidung wurde in beiden oben genannten Öfen ausschließlich in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Ein typischer Temperaturverlauf eines Kristallisationsexperiment in der AST-Maschine ist in Abbildung 3.7 (a) dargestellt. Zu Beginn wird nach dem Einbringen der Probe in die Quarzkammer ein einminütiger Spülschritt mit einem N_2 -Fluss von 20 slm ausgeführt, um eine N_2 -Atmosphäre mit ausreichend geringen Kontaminationen in der Kammer zu gewährleisten. Dann folgt innerhalb von ca. 15 s eine Heizrampe auf die Zieltemperatur mit einem reduzierten N_2 -Fluss von 10 slm. Diese wird für 2 min gehalten. Zum Schluss wird die Heizleistung abgeschaltet und der N_2 -Fluss wieder auf 20 slm erhöht, um die Proben schnellstmöglich abzukühlen. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass sie erst aus der Kammer entfernt werden, nachdem sie ausreichend abgekühlt sind, um eine Reaktion mit der Luftatmosphäre (insbesondere O_2/H_2O) zu unterbinden. Um dies zu erreichen, wird die Kammer nach dem Erreichen der unteren Arbeitsgrenze des Pyrometers ($300^\circ C$) noch mindestens für 45 s gespült. Abhängig von der Arbeitstemperatur während des Prozesses wurde das Kühlen bis zu 2 min ausgedehnt.

Der Prozessablauf im ATV-Ofen ist prinzipiell dem im AST-Ofen sehr ähnlich (siehe Abbildung 3.7 (b)). Ein Spülschritt zu Beginn des Prozesses ist nicht notwendig, da die Aluminiumkammer anfangs bis zum Basisdruck evakuiert wird. Danach muss ein längerer Flutschritt folgen, um die Kammer bis zum gewünschten Druck zu füllen. Die Kammer wurde mit einer Rate von ca. $1,6^\circ C/s$ geheizt, wobei es ratsam ist die Rate für die letzten $40^\circ C$ stark zu drosseln (ca. 1 min). Das begrenzt das Überspringen der Temperatur auf 2 bis $3^\circ C$. Nach 2 min konstanter Arbeitstemperatur wurden im Kühlschritt die Lampen abgeschaltet. Nachdem eine Temperatur von $100^\circ C$ unterschritten war, wurde die Kammer erneut evakuiert und mit N_2 belüftet.

Wie oben schon erwähnt, kann mit der MBD innerhalb eines Prozesses wesentlich weniger Probenmaterial hergestellt werden. Deshalb erweist es sich als deutlich schwieriger eine Temperaturserie mit nahezu identischen Proben durchzuführen, insbesondere, wenn man die Stöchiometrie des $Sr_xZr_{(1-x)}O_y$ im Blick behält. Um dieses Problem zu umgehen, wurde für die Bestimmung der Kristallisationstemperatur der MBD-Schichten die alternative Methode der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie bei streifendem Einfall (HT-GID) verwendet. Jedoch ist diese Methode aufwendiger und entsprechend zeitintensiver. Hierbei benötigt man nur eine Probe, die wie bei den anderen Experimenten auch mit GID untersucht wird. Allerdings ist es möglich den Probenhalter bis auf $780^\circ C$ zu heizen. Der Verlauf des Experimentes ist schematisch in Abbil-



(a) AST SHS 2800



(b) ATV SRO-706

Abbildung 3.7: Schematische Darstellung (nicht maßstabsgetreu) des Temperaturverlaufs eines Kristallisationsexperiments in einem (a) AST SHS 2800 Schnellprozessen und einem (b) ATV SRO-706. *RT* steht für Raumtemperatur.

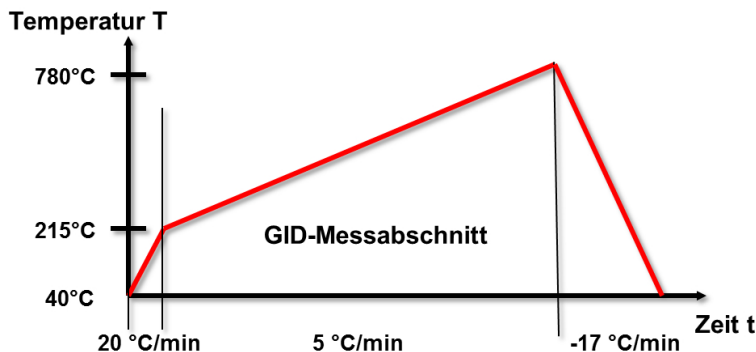
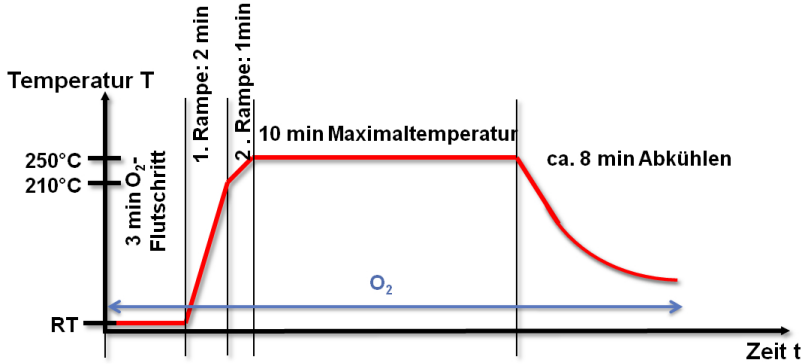


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung (nicht maßstabsgetreu) des Temperaturverlaufs eines Kristallisationsexperimentes mit Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie bei streifendem Einfall. Die Messungen fanden bei einer Rate von 5 °C/min statt.

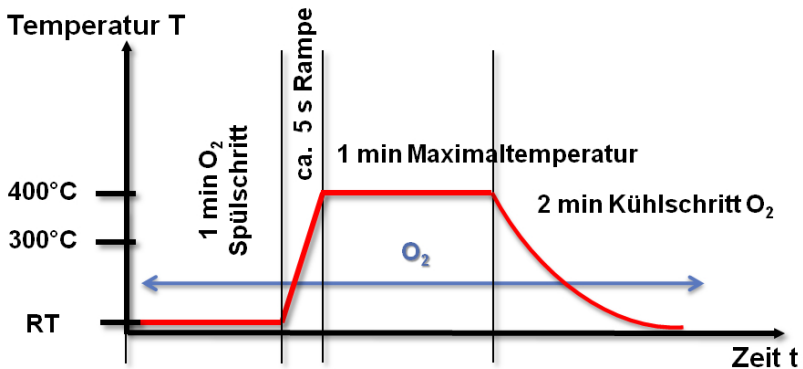
dung 3.8 dargestellt. Beobachtet wurde ein 2θ -Bereich von 20° bis $46,5^\circ$, da hier die Hauptreflexe für die verschiedenen Phasen von ZrO_2 und SrZrO_3 erwartet werden (siehe Unterabschnitt 2.1.2). Die GID-Messungen liefen kontinuierlich und simultan zur Heizrampe ab, das bedeutet die Temperaturauflösung ist abhängig von der Heizrampe. Bis zu einer Temperatur von 215°C wurde mit einer Rampe von 20 °C/min und danach mit 5 °C/min bis zum Maximum geheizt. Die Abkühlrate war 17 °C/min , wobei weiterhin gemessen wurde. Somit war die Auflösung im interessanten Bereich von 210°C bis 780°C etwa 25°C . Die 2θ -Schrittweite betrug $0,125^\circ$ bei einer Integrationszeit von $1,4\text{ s}$. Es wurde bei einem Einfallswinkel von $0,65^\circ$ in einer N_2 -Atmosphäre gemessen. Diese Parameter seien hier kommentarlos genannt. Auf deren Bedeutung wird im Unterabschnitt 3.5.4 eingegangen. Die HT-GID wurde am Fraunhoferzentrum für Nanotechnologie Dresden (CNT) von Lutz Wilde an einem Discover D8 der Firma Bruker mit beheizbarem Probenhalter gemessen.

3.3.2 Ausheilexperimente

Die zweite Art der thermischen Behandlung diente dem Ausheilen von eventuellen Defekten, die sich negativ auf das Leckstromverhalten auswirken. Hierfür wurde im Vergleich zur Kristallisation mit moderaten Temperaturen und in reiner Sauerstoff- oder Formiergasatmosphäre ($90\% \text{ N}_2$ $10\% \text{ H}_2$) geheizt. Auch



(a) ATV SRO-706



(b) AST SHS 2800

Abbildung 3.9: Schematische Darstellung (nicht maßstabsgetreu) des Temperaturverlaufs eines Ausheil-experiments in einem (a) ATV SRO-706 und (b) AST SHS 2800. *RT* steht für Raumtemperatur.

hier wurden beide Öfen eingesetzt. Das Ausheilen im ATV-Ofen bis 300° entspricht dem der Kristallisation bis auf die Verwendung von O₂ und einer Dauer der Maximaltemperatur von 10 min (siehe Abbildung 3.9 (a)). Das Ausheilen in der AST-Maschine ist ebenso analog zur Kristallisation (siehe Abbildung 3.9 (b)) dargestellt. Auch hier wurde die Atmosphäre gewechselt und zusätzlich aufgrund der niedrigeren Temperatur die Dauer der Rampen verkürzt. Das Ausheilen im AST-Ofen wurde nur für Sr_xZr_(1-x)O_y-Schichten verwendet, da die Kris-

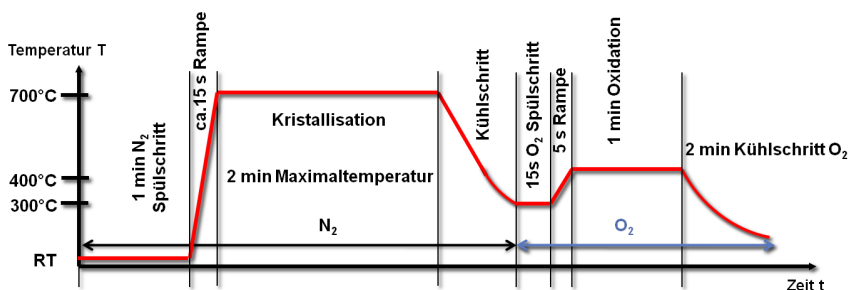


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung (nicht maßstabsgetreu) des Temperaturverlaufs eines kombinierten Kristallisations- und Ausheil-experiments in einem AST SHS2800. RT steht für Raumtemperatur.

tallisationstemperatur von ZrO_2 , wie später noch in Unterabschnitt 4.1.3 gezeigt wird, zu dicht an der Minimaltemperatur des Ofens liegt. Für $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schichten wurde zusätzlich die Möglichkeit genutzt, sowohl die Kristallisation als auch das Ausheilen im Ofen direkt aufeinander folgend in einem Prozess durchzuführen. Bei diesem Ablauf muss besonders darauf geachtet werden, dass die Proben-temperatur sich bis auf einen Wert unterhalb der Ausheiltemperatur abkühlt, wie in Abbildung 3.10 angedeutet, bevor der Sauerstoff eingeleitet wird. Andernfalls wird eine Degradation der Schicht herbeigeführt, worauf in Kapitel 4 genauer eingegangen wird. Dieser Abkühlschritt wurde für jede Maximaltemperatur des Kristallisationsschrittes entsprechend angepasst.

3.4 Abscheidung der Deckelektroden

Um nach dem Abscheiden des Dielektrikums auf der Bodenelektrode die erwünschte planare Kondensatorstruktur abzuschließen, wurde eine Deckelektrode (auch Top-Kontakt genannt) in einer Aufdampfanlage der Firma Bestec GmbH aufgebracht. Die Anlage wurde speziell für diesen Zweck im Rahmen dieser Arbeit konzipiert und in Auftrag gegeben. Sie ist eine Hochvakuumanlage mit einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar für die Verdampfung von Metallen mittels eines Elektronenstrahlverdampfers und zwei thermischen Verdampfern. Dies ist jeweils der letzte Schritt vor der Charakterisierung, das heißt jegliche thermische Behandlung der Proben wurde stets vor der Abscheidung der Deckelektroden durchgeführt. Im Gegensatz dazu ist in der Halbleiterindustrie nach der Me-

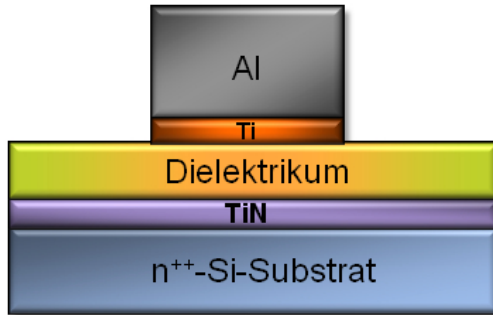


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des finalen Schichtstapels (nicht maßstabsgetreu): Das Substrat ist entartet n^{++} -dotiertes Si mit einer TiN-Elektrode, dann folgt das Dielektrikum und abschließen eine Ti + Al Deckelektrode.

tallisierung eine thermische Formiergasbehandlung üblich, worauf jedoch hier verzichtet wurde, da keine Schädigung des Dielektrikums während der Abscheidung der Deckelektroden zu erwarten ist. Sie bestehen aus 10 nm Titan (Ti), welches von 200 nm Aluminium (Al) abgedeckt wird. Das Ti sorgt zum einen für eine gute Haftung am Dielektrikum und hat zum anderen eine ähnlich Austrittsarbeit von 4,3 eV wie das als Bodenelektrode benutzte TiN (4,6 eV) (Robertson 2006). Das weiche Al ist nötig, um später bei der elektrischen Charakterisierung einen guten ohmschen Kontakt zwischen Probernapel und Elektrode herzustellen. Das härtere Ti mit seinem, sich an Luftatmosphäre bildenden, natürlichen Oxid erwies sich diesbezüglich als problematisch. Der Aufbau der endgültigen Probe ist in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt.

Da Ti einen Schmelzpunkt von etwa 1670°C besitzt (Desai 1987) empfiehlt es sich ein Elektronenstrahlverdampfer einzusetzen. Das Ti wurde in einem Tiegel aus glasartigem Kohlenstoff mit einem Emissionsstrom von 55 mA bei einer Beschleunigungsspannung von 7 kV verdampft. Das resultierte in einer Rate von ca. 1,4 bis 1,6 Å/s, welche mit einer Quarzmikrowaage kontrolliert wurde. Bei dem verwendeten Ti handelt es sich um PURATRONIC 99,95 % von Alfa Aesar. Zum Verdampfen von Al wurde ein thermischer Verdampfer mit einem keramischen Schiffchen inklusive Bornitrid-Tiegel verwendet, der mit einer Leistung von etwa 800 bis 850 W betrieben wurde. Die Rate ist unter diesen Bedingungen typischerweise 11 Å/s. Wobei sie auch von 5 bis 15 Å/s schwanken kann, da das geschmolzene Al über den Tiegelrand hinaus kriecht und das gesamte Schiffchen bedeckt. Das verändert die Eigenschaften des Schiffchens, weshalb bei jedem Prozess sämtliches Al aus dem Tiegel und von dem Schiffchen ver-

Tabelle 3.2: Nominelle Strukturgrößen der am Namlab intern verwendeten Schattenmaske.

Bezeichnung	Durchmesser	Fläche nominell	Anzahl der Kreise Pro Segment
	$[\mu\text{m}]$	$[\text{cm}^2]$	
KreisA	110	$9,50 \cdot 10^{-5}$	20
KreisB	200	$3,14 \cdot 10^{-4}$	30
KreisC	280	$6,16 \cdot 10^{-4}$	10
KreisD	450	$1,59 \cdot 10^{-3}$	10

dampft wird, um die Startbedingungen so konstant wie möglich zu halten. Die Proben werden mit der zu beschichtenden Seite nach unten in einen rotierenden Halter eingebaut. Er kann Proben bis zu einem Durchmesser von 150 mm fassen. Die Schichtdickenhomogenität vom Zentrum der Probe bis zu einem Radius von 75 mm beträgt ca. 7 % für den Ti-Prozess und ca. 6 % für den Al-Prozess. Die Strukturierung der Deckelektrode und somit die Festlegung der Kondensatorgrößen erfolgt über eine Schattenmaske, welche im Rahmen dieser Arbeit designt und entwickelt wurde. Hierbei handelt es sich um eine ca. 550 μm dicke Si-Scheibe mit kreisförmigen Löchern, welchen in vier verschiedenen Größen vorhanden sind. Die Größen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die Bezeichnungen entsprechen denen in den Rohdaten. Die Schattenmaske ist in rechteckige Segmente aufgeteilt, in denen jeweils zwei Reihen KreisA-, drei Reihen mit KreisB-, eine Reihe mit KreisC- und eine Reihe mit KreisD-Elementen mit 10 Kreisen pro Reihe zusammengefasst sind (siehe Abbildung 3.12). Die Proben wurden immer so eingebaut, dass mindestens ein komplettes Segment auf die Oberfläche bedampft wurde. Somit befinden sich auf den bedampften Proben mindestens 70 Kondensatorstrukturen.

Um Abschattungseffekte aufgrund des Aspektverhältnisses von Lochdurchmesser zu Schattenmaskendicke (min. 600 μm) zu minimieren, wurde die Si-Scheibe in zwei Stufen durch reaktives Ionenätzen perforiert. Im ersten Schritt wurde die Si-Scheibe an den Stellen der späteren Löcher mit deutlich größerem Durchmesser als der Zieldurchmesser abgedünnt, um im zweiten Schritt die Kreise mit dem kleineren Zieldurchmesser durch den gesamten Wafer zu ätzen. Die resultierende Absatzstruktur und die Effekte der Abschattung sind in Abbildung 3.13 schematisch dargestellt. Ohne den Absatz kann die Abschattung zu wesentlich kleineren als den geplanten Kondensatorflächen führen. Die Maske ist zusätzlich mit einer schützenden SiO_2 -Schicht ummantelt, so dass zu Wartungszwecken auch aggressive Metallätzungen vorgenommen werden können. Da durch häufiges Bedampfen der Maske sich die Löcher verengen, muss die

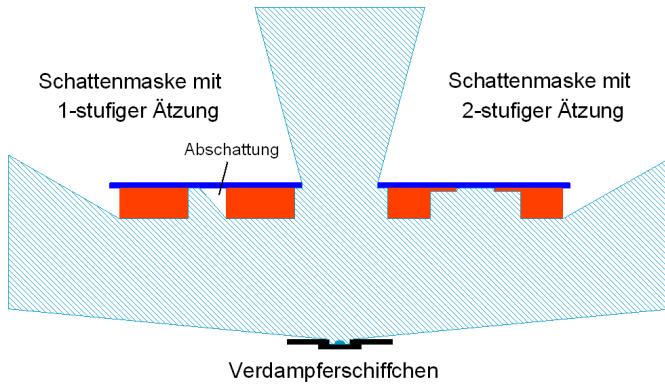


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung (nicht maßstabsgetreu) möglicher Abschattungseffekte bei Schattenmasken (links): Durch eine Absatzstruktur (rechts) wird die Abschattung stark reduziert. Die Masken selbst sind rot eingezeichnet.

Tabelle 3.3: Strukturgrößen der Schattenmaske, die vom externen Partner D2P zum Aufbringen der Elektroden verwendete wurde.

Bezeichnung	Durchmesser oder Kantenlänge [μm]	Fläche nominell [cm^2]	Anzahl der Elemente pro Segment
Kreis	160	$2,01 \cdot 10^{-4}$	3
Quadrat	400	$1,60 \cdot 10^{-3}$	20

Proben, die mit jeweils einem der beiden Prozesse kontaktiert wurden, bedenkenlos miteinander vergleichbar.

Für die elektrische Charakterisierung wurden die Proben unter anderem über ihre Rückseite kontaktiert (siehe Unterabschnitt 3.5.5). Um den Kontakt zwischen Probenhalter und Probe zu verbessern, wurde die Rückseite der Proben mit 250 nm Al bedampft (Rückseitenmetallisierung). Hierbei war keine Ti-Haftsicht notwendig, da die Kontaktfläche der Proben so groß war, dass lokale Delaminationen des Aluminiums sich auf den Kontaktwiderstand nicht auswirkten. Negative Effekte bei fehlender Metallisierung sind in Unterabschnitt A.3.3 ausgeführt.

3.5 Schichtcharakterisierung

Die hergestellten Dielektrika wurden sowohl auf ihre elektrischen Eigenschaften hin untersucht, als auch umfangreichen physikalischen Analysen unterzogen. Diese umfassten die Charakterisierung der Oberfläche bezüglich Morphologie, der Stöchiometrie (besonders des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$), der Kristallstruktur und die Bestimmung der Schichtdicke. Die Ermittlung der korrekten physikalischen Dicke der Dielektrika wurde mit besonderer Sorgfalt betrieben, da hieraus zusätzlich Rückschlüssen auf elektrische Eigenschaften gezogen wurden. Die verwendeten Analysen werden in den nächsten Abschnitten kurz beschrieben.

3.5.1 Oberflächenanalyse

Raster-Elektronen-Mikroskopie

Bei der Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM oder engl. scanning electron microscopy, SEM) wird die zu untersuchende Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Elektronen des Strahls (Primärelektronen) mit den Atomen der Probe und die dabei auftretenden Effekte können zur Bildgebung genutzt werden. Die in dieser Arbeit gezeigten REM-Bilder wurden ausschließlich mit dem Sekundärelektronendetektor aufgenommen. Die schwach gebundenen Sekundärelektronen werden durch unelastische Stöße mit den Primärelektronen von den Atomen gelöst und treten gegebenenfalls aus der Probe aus und werden vom Detektor eingefangen. Sie besitzen nach dem Stoßereignis eine Energie von einigen eV. Das bedeutet nur Elektronen, die dicht unter der Oberfläche erzeugt werden, besitzen die Möglichkeit, die Probe zu verlassen. Die Austrittstiefe ist gering. Deshalb ist diese Art der Bilderzeugung besonders oberflächensensitiv und bietet eine hohe Auflösung. Es muss beachtet werden, dass an Kanten die Elektronen zu zwei Seiten hin austreten können, weshalb das Signal verstärkt wird und so Kanten hell erscheinen. Eine zusätzliche Problematik ergibt sich bei isolierenden Proben, da Primär- und Sekundärelektronen, welche die Probe nicht verlassen, diese negativ aufladen und somit den Strahl beeinflussen, was sich in einer Verschlechterung der Bildqualität niederschlägt. Dieser Effekt kann verringert werden, indem die Beschleunigungsspannung des Strahls gesenkt wird. Weiterführende und detailliertere Betrachtungen zur REM sind in McGuire (1994), Schroder (2006) nachzulesen.

Das genutzte Mikroskop ist ein LEO 1560 von Zeiss mit einer *Gemini*-Säule und einem *High Efficiency InLense*-Detektor. In dieser Säule werden die Elektronen durch Schottky-Emission erzeugt, wobei an einer geheizten Spitze (Kathode) ein sehr hohes elektrisches Feld angelegt wird (Extraktor-Spannung 5,4 kV). Zusätzlich ist die Elektronenoptik so konzipiert, dass die Elektronen nur den einen Kreuzungspunkt des Fokus auf der Probe selbst besitzen. Der *InLense*-Detektor ist ein ringförmiger Szintillator, der sich innerhalb der Säule in der Nähe der Elektronenoptik befindet, wodurch eine besonders hohe Signalausbeute erreicht wird. Diese beiden Besonderheiten ermöglichen eine sehr hohe Auflösung von bis zu 2 nm bei geringen Beschleunigungsspannungen. Diese wurde von 5 bis 15 kV variiert und ist in den Bildern mit angegeben.

Rasterkraftmikroskopie und „conductive atomic force microscopy“

Die Raster-Kraft-Mikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) ist ähnlich der REM ein rasterndes Verfahren, jedoch wird hier an Stelle des Elektronenstrahls eine pyramidenförmige Spitze mit sehr kleinem Spitzenradius genutzt. Sehr klein heißt idealerweise, dass sich an ihrem vordersten Punkt nur ein Atom befindet. Sie sitzt auf einem freitragendem Arm (engl.: Cantilever), welcher mit piezoelektrischen Kristallen bewegt wird. Dies erlaubt eine Positioniergenauigkeit im sub-nm Bereich, weshalb die Höhenauflösung kleiner als 1 nm ist. Die laterale Auflösung ist um einiges schlechter, da sie durch die Konvolution des Spitzenradius mit der Probenoberfläche bestimmt wird. Das AFM kann in verschiedenen Modi betrieben werden, jedoch werden hier nur die für diese Arbeit relevanten kurz angesprochen.

Im Kontaktmodus wird, wie der Name schon sagt die Spitze in Kontakt mit der Probe gebracht, wo sich zuerst anziehende Van-der-Waals-Kräfte zwischen Spitze und Probe ausbilden. Bei weiterer Annäherung überlappen sich die Elektronenhüllen der Spitzenatome und die der Probenatome und es kommt aufgrund des Pauli-Prinzips zu abstoßenden Kräften. Diese Kräfte verursachen beim Rastern der Spitze über die Probe eine Auslenkung des Cantilevers, welche durch den optischen Hebel eines am Cantilever reflektierten Laserstrahls an einem Detektor registriert wird. Diese Auslenkung wird über eine Rückkopplungsschleife durch Anpassung der relativen z-Position der Proben kompensiert. Diese z-Kompensation wird als Höheninformation in das resultierende Bild aufgenommen.

Der zweite benutzte Modus nennt sich intermittierender Modus (engl. tapping mode). Hierbei wird der Cantilever leicht unter seiner Resonanzfrequenz in

Schwingung versetzt und berührt in seinem unterem Umkehrpunkt kurzzeitig die Probe, wodurch die Amplitude gedämpft wird. Die Amplitude wird mit der Rückkopplerschleife konstant gehalten und liefert so die topografische Information. Der Tapping-Modus liefert eine höhere Auflösung bei geringerer Beanspruchung der Probe und Spitze. Jedoch bedarf die Erzeugung eines aussagekräftigen Bildes ein höheres experimentelles Geschick. Weitere Informationen können aus Waser (2003) entnommen werden.

Zusätzlich wurde noch eine Sonderform das sogenannte „conductive AFM“ (C-AFM) genutzt. Hierbei wird der Kontaktmodus benutzt und an eine leitende Spitze eine Spannung angelegt. Der durch die Spitze fließende Strom wird simultan zur Topographie aufgezeichnet. So lassen sich Oberflächeneigenschaften und Leckströme qualitativ in Verbindung bringen.

Das verwendete AFM war eine *Dimension 3100* von Veeco. Für den Tapping-Modus wurden Spitzen von Olympus mit einem Radius von nominell < 10 nm, einer Resonanzfrequenz von ca. 300 kHz und einer Federkonstante von 42 N/m verwendet. Im C-AFM-Betrieb wurden mit Platin beschichtete Si-Spitzen mit einem Radius von < 15 nm und einer Federkonstante von 2 N/m benutzt und zusätzlich ein *TUNA*-Vorverstärker (Verstärkerstufen: 1 pA/V und 10 pA/V) von Veeco zur Verstärkung des sehr geringen Stromsignals angeschlossen.

3.5.2 Schichtdickenbestimmung

Als Standardmethode zur Ermittlung der Schichtdicke der Dielektrika wurde die Röntgen-Reflektometrie (engl. X-Ray reflectometry, XRR) verwendet. Zur Kalibrierung der XRR-Messungen und Kompensation von Schwierigkeiten wurden zusätzlich von jeder Experimentierreihe Bilder mit einem Transmissionselektronenmikroskop (siehe Abschnitt 3.5.2) aufgenommen.

Röntgen-Reflektometrie

Bei der Röntgenreflektometrie können außer der Schichtdicke zusätzlich Informationen über die Dichte und Schichtzusammensetzung, die Rauigkeit von Grenz- und Oberflächen, sowie die Periode von Supergittern bzw. Multilagen ermittelt werden. Die Probe wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung unter kleinem Glanzwinkel ω beleuchtet und die Intensität des unter 2θ reflektierten Strahls gemessen. Bei sehr kleinen Glanzwinkel findet eine Totalreflexion an

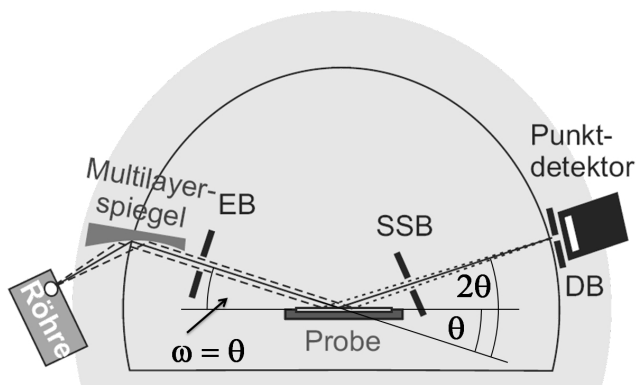


Abbildung 3.14: Schematischer Diffraktometeraufbau einer Röntgenreflektometrie-messung (XRR): EB - Eingangsblende, SSB - Streustrahlblende, DB - Detektor-blende (Abbildung übernommen aus Spieß et al. (2009d)).

der Schichtoberfläche bis zu einem kritischen Winkel θ_c statt. Dieser kritische Winkel ist abhängig von der Elektronendichte und somit auch abhängig von der Dichte des Materials. Oberhalb des kritischen Winkels dringt der Röntgenstrahl in die Schicht ein und wird wiederum am Substrat reflektiert. Die reflektierten Strahlen der Ober- sowie Grenzfläche interferieren miteinander und sorgen somit für eine Oszillation der Intensität bei Veränderung des Glanzwinkels. Entsprechend kann man aus der Oszillation die Dicke einer Einzelschicht bzw. eines Multilagersystems errechnen. Die Dämpfung des Signals ist ein Maß für die Rauigkeit. Eine sehr ausführliche genauere Beschreibung dieser Technik findet man in Spieß et al. (2009d).

Die XRR-Daten wurden an verschiedenen Instituten gemessen. Das waren Siemens AG Corporate Technology München (Dr. Manfred Schuster, Dr. Barbara Jobst, Dr. Fenna Bleyl), Fraunhofer CNT Dresden (Lutz Wilde) und hausintern am Namlab von mir selbst. Die Aufbauten sind sehr ähnlich und entsprechen im wesentlichen einer Bragg-Brentano-Geometrie mit jeweils einem Schlitz von 0,2mm im Primär und Sekundärstrahl. Zusätzlich sorgt im Primärstrahl ein Multilagen-Spiegel (Goebel-Spiegel, Schuster und Gobel (1995)) für parallele sowie auf K_α und K_β monochromatisierte Röntgenstrahlen (Aufbau siehe Abbildung 3.14). Das hausinterne Diffraktometer ist eine D8 Discover der Firma Bruker AXS GmbH mit einer Kupfer-Röhre (gemittelte Wellenlänge $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ von K_α und K_β), Euler-Wiege und einem *LynxEye* Zeilendetektor.

Transmissionselektronen-Mikroskopie

In einem Transmissionselektronenmikroskop wird das Beobachtungsfeld einer stark abgedünnten, für Elektronen transparenten Probe mit einem parallelen Elektronenstrahl komplett ausgeleuchtet, durchstrahlt und an deren Atomkernen teilweise durch Rutherford-Streuung gestreut. Die ungestreuten Elektronen werden auf der Rückseite von einem Detektor, meist einer CCD-Kamera aufgenommen. Da der Streuquerschnitt der Rutherford-Streuung quadratisch von der Kernladungszahl des beleuchteten Materials abhängt, entsteht ein Materialkontrast. Demzufolge streuen Regionen mit schweren Atomen stark und erscheinen dunkel im Bild, während Regionen mit leichten Atomen weniger stark streuen und dementsprechend hell im Bild erscheinen. Diese Abbildungsart nennt man analog zum Lichtmikroskop Hellfeldmethode. Im Fall von kristallinen Proben tritt neben der Streuung zusätzlich die Beugung der Elektronen an den Netzebenen auf, welche ebenfalls ausgewertet werden kann. Durch geeignete Blenden in der Ebene des Beugungsbildes wird der ungebeugte Strahl ausgeblendet und nur Gebiete, die den Elektronenstrahl beugen werden hell abgebildet, während Gebiete ohne Beugung dunkel erscheinen. Die Abbildungsart wird Dunkelfeldmethode genannt (Schroder 2006, Lazzarini et al. 2008).

Für diese Arbeit waren zusätzlich zwei Sonderbetriebsarten eines TEM relevant. Das war zum einen das hochauflösende TEM (HRTEM). Hierbei lässt man den transmittierten Strahl mit dem gebeugten Strahl interferieren. Das führt zu einem sogenannten Phasenkontrast, wodurch eine atomare Auflösung erreicht werden kann (Lazzarini et al. 2008). Zum anderen wurde die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) verwendet. Mit einem energiedispersiven Detektor wird der Energieverlust der Primärelektronen gemessen, die inelastisch die inneren Schalen der Atome ionisieren. Die Energieüberträge und dementsprechend die Spektren sind abhängig von den atomaren Bindungszuständen. Das ermöglicht eine orts aufgelöste qualitative Elementanalyse (Schroder 2006, Lazzarini et al. 2008). Da diese Analyse sehr aufwendig ist, wurde sie nur für Elemente genutzt, deren lokale Identifizierung nötig war, wie zum Beispiel Identifizierung von Kohlenstoff als Verunreinigung in den Oxidschichten (Unterabschnitt 4.2.1). Die TEM-Analysen wurden allesamt extern am Fraunhofer CNT Dresden (Lutz Wilde), bei Infineon Dresden (Lutz Hillmann) und am IWF Dresden (Thomas Gemming) durchgeführt. Die Probenpräparation wurde an den jeweiligen Instituten mittels eines fokussiertem Ga-Ionenstrahls (FIB) vorgenommen.

3.5.3 Chemische Analyse

Für die Herstellung von ternären Oxiden wie $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ ist eine Bestimmung der Stöchiometrie unabdingbar. Einerseits ermöglicht es den Experimentator beobachtete Effekte der Stöchiometrie zu ordnen. Andererseits ist es essentiell um die Abscheideraten der einzelnen Bestandteile zu bestimmen und entsprechend die Quellen zu kalibrieren. Nur so kann eine zuverlässige Kontrolle über die angestrebte Stöchiometrie der Oxide erst ermöglicht werden. Zusätzlich diente die chemische Analyse der Suche nach Kontaminationen. Im folgenden werden die zwei verwendeten Techniken besprochen.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) nutzt den äußeren Photoeffekt bei Einstrahlung von Röntgenstrahlen. Die Elektronen werden aus den Orbitalen mit geringerer Bindungsenergie als die Energie der Röntgenstrahlung emittiert und mit einem energiedispersiven Detektor gezählt. So ergibt sich ein charakteristisches Spektrum an Bindungsenergien der Elektronen. Die Bindungsenergie wird durch die, nach der Art des Atoms spezifischen, Energieniveaus der Elektronen und der chemischen Umgebung, sprich der Bindung zu anderen Atomen, bestimmt. So lassen sich sowohl die elementare Zusammensetzung als auch die chemischen Bindungen analysieren. Aus der Intensität des Signals lässt sich mit Hilfe von Sensitivitätsfaktoren eine quantitative Aussage treffen, wobei der Fehler je nach Element 5 bis 10 % betragen kann. Da die angeregten Elektronen Energien im Bereich von einigen hundert eV besitzen, können nur oberflächennahe Elektronen die Probe verlassen und detektiert werden, was XPS zu einer oberflächensensitiven Methode macht (Schroder 2006). Aufgrund der letzten beiden Aussagen wurde XPS nur zur Detektion von Kontaminationen, Auswertung von möglichen Bindungszuständen und grober Stöchiometriebewertung genutzt. Die XPS-Messungen wurden von Martin Knaut am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik der TU Dresden durchgeführt.

Röntgen-Fluoreszenz-Analyse

Zur Kalibrierung der Abscheiderate wurde die Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) verwendet. Ähnlich zu XPS wird die Probe einer Röntgenstrahlung aus-

gesetzt, was zur Emission von Elektronen der inneren Schalen führt. Durch das Wiederauffüllen der inneren Schalen mit Elektronen der äußeren wird charakteristische sekundäre Röntgenstrahlung emittiert. Die Energie dieser Strahlung identifiziert das Element, während die Intensität Aufschluss über die Anzahl der beteiligten Atome gibt. Da die bestrahlte Fläche bekannt ist, liefert die RFA eine Flächenbelegung (Atome pro Fläche). Die in dieser Arbeit mit RFA untersuchten Oxide, waren dünner als 50 nm, das bedeutet sowohl die primären als auch die sekundären Röntgenstrahlen können die gesamte Schicht durchdringen (Schroder 2006, Spieß et al. 2009b). Aus diesem Grund ist die quantitative Aussage der Flächenbelegung repräsentativ für die gesamte Schicht, was die Bestimmung und Kalibrierung der Abscheiderate ermöglicht. Da im Haus keine RFA zur Verfügung stand, wurde sie zur Siemens AG Corporate Technology in München Neu-Perlach (Dr. Manfred Schuster, Matthias Honal) in Auftrag gegeben. In Abschnitt 3.2.2 wurde bereits angesprochen, dass bei der Stöchiometriebestimmung mittels RFA anfangs ein systematischer Messfehler auftrat, welcher in einer fehlerhaften Bestimmung des Untergrundsignals begründet war. Während die Signale des Ti (zur Vermessung der TiN-Elektrode) und des Zr (ZrO_2) sich im Spektrum an Positionen mit flachem Untergrund befinden, liegt der Sr-Peak auf der Flanke eines schwachen Si-Peaks, welcher nicht in den Datenbanken der Siemens CT verzeichnet war und so zu einer Überschätzung des Sr-Anteils führte. Durch einer Rekalibrierung des Untergrundsignals an einem unbeschichteten Si-Wafer wurde dieser systematische Fehler beseitigt.

3.5.4 Strukturanalyse

Wie bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben, können verschiedene Kristallstrukturen des selben Dielektrikums unterschiedliche Dielektrizitätszahlen aufweisen. Deshalb ist es wichtig die kristallinen Phasen zu bestimmen, um sie den elektrischen Eigenschaften zuordnen zu können. In Unterabschnitt 2.1.2 wurde angemerkt, dass dies mittels Röntgendiffraktometrie möglich ist. Hierfür stand am NamLab das, von den XRR-Messungen bereits bekannte, D8 Discover zur Verfügung.

Bei der röntgenographischen Untersuchung dünner polykristalliner Schichten mit Hilfe von symmetrischen Anordnungen wie der Bragg-Brentano-Geometrie tritt das Problem auf, dass nur wenige Kristallite parallel zur Oberfläche der Probe ausgerichtet sind und zur Intensität des Reflexes beitragen. Je größer der Einstrahlwinkel während der $\theta - 2\theta$ -Messung wird desto kleiner wird der ausgeleuchtete Teil der Probe, das heißt je nach Schichtdicke sind Reflexe bei

großen Winkeln nicht mehr detektierbar. Aus diesem Grund wurde die Röntgendiffraktometrie bei steifendem Einfall (GID vom englischen Grazing Incidence Diffraction) angewendet. In einem GID-Aufbau wird der Primärstrahl mit einem Göbel-Spiegel parallelisiert und unter konstantem flachen Winkel ω zwischen Probenoberfläche und Primärstrahl eingestrahlt. Diese asymmetrische Anordnung bietet den Vorteil, dass mit geeigneter Schlitzwahl im Primärstrahl die Probe während der gesamten Messung voll ausgeleuchtet ist und wesentlich mehr Kristallite zur Intensität beitragen. In Abbildung 3.15 (a) ist schematisch eine polykristalline Schicht dargestellt, die von einem Röntgenstrahl unter flachem Winkel bestrahlt wird. Am Korn 3 trifft der Strahl im Winkel θ auf die Netzebenen. Wenn man den Detektor nun auf genau 2θ relativ zum einfallenden Strahl stellt, ist die Bragg-Bedingung erfüllt und der Reflex wird gemessen, falls zusätzlich die Laue-Auswahlregeln erfüllt sind. In einer idealen polykristallinen Schicht wird es immer Kristallite geben, die so ausgerichtet sind, dass die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Das führt dazu, dass mit dieser Methode ein 2θ -Spektrum aufgenommen wird, wie es bei einer Pulverdiffraktometrie der Fall wäre (Spieß et al. 2009c). Ein weiterer Vorteil ist die Unterdrückung des typischen (4,0,0) Reflexes des Si, da die Bragg-Bedingung für die Netzebenen des Substrates, welche parallel zur Oberfläche liegen, bei dieser Geometrie nie erfüllt ist. Jedoch können Reflexe anderer Netzebenen stören, wie zum Beispiel der (3,1,1). Das wurde durch ein Drehen der Probe von ca. 30° um die Oberflächennormale behoben.

Da, wie in Abbildung 3.15 (b) angedeutet, von der gesamten Probe Röntgenstrahlen in 2θ -Richtung gebeugt werden kann man einen Zeilendetektor nutzen, um durch Integration über die gesamte CCD-Zeile die Intensität zu erhöhen. Jedoch würde das zu einer Verbreiterung des detektierten Reflexes führen, weshalb man zusätzlich einen sogenannten *Soller* verwendet. Das sind mehrere parallele Lamellen, die dafür sorgen, dass nur dann ein Maximum entsteht, wenn sie parallel zu den gebeugten Strahlen stehen. Im D8 Discover wird zur Einstellung von ω der Probenhalter bewegt, das heißt der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Detektor ist immer 2θ , so dass das aufgenommene Spektrum dem der Pulverdiffraktometrie entspricht und keine ω -Korrektur durchgeführt werden muss. In Abbildung 3.16 sind mehrere Spektren einer Doppelschicht aus ZrO_2 und TiN auf einem Si-Substrat bei verschiedenen Einfallswinkeln aufgetragen. Mit ansteigendem ω dringen die Röntgenstrahlen tiefer in die Schicht ein, wodurch eine Erhöhung der Intensität des ZrO_2 -Reflexes erreicht wird. Bei weiterer Vergrößerung von ω tritt zusätzlich der TiN-Reflex auf. Die Intensität des ZrO_2 nimmt wieder ab, da sich der von der Röntgenstrahlung ausgeleuchtete laterale Bereich der Probe verkleinert. Der optimaler Einstrahlwinkel wurde immer so gewählt, dass das der Reflex des TiN nahe am Maximum lag ohne

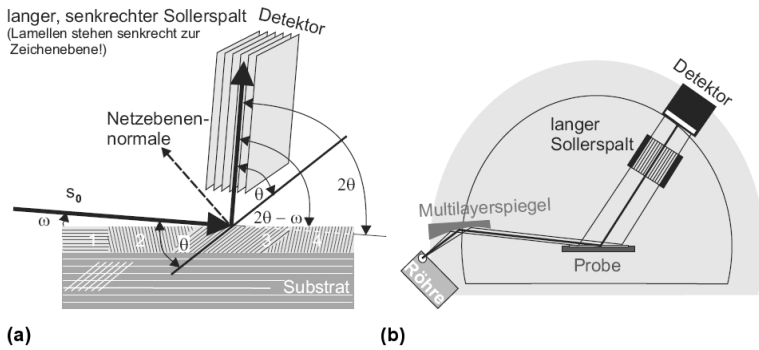


Abbildung 3.15: Röntgenbeugung bei streifendem Einfall (GID): (a) Wirkprinzip der GID. In dem dargestellten Fall trägt nur Kristallit 3 zum Signal bei. (b) Prinzipieller Aufbau eines Diffraktometers mit primärseitigem Multilagenspiegel (Göbel-Spiegel) und langem SOLLER-Kollimator auf der Detektorseite für GID. Die Bilder wurden aus Spieß et al. (2009c) entnommen.

Tabelle 3.4: Zur Auswertung von GID-Spektren verwendete Einträge der *PDF-4+*-Datenbank des ICDD. PDF (2011)

Material	Phase	Eintragsnummer
ZrO ₂	monoklin	00-037-1484
ZrO ₂	kubisch	00-049-1642
ZrO ₂	tetragonal	00-050-1089
SrZrO ₃	kubisch	01-074-1297
SrZrO ₃	orthorhombisch	00-044-0161
TiN	kubisch	00-038-1420
Al	kubisch	00-004-0787

an Intensität des Hauptreflexes des Dielektrikums einzubüßen. Das bedeutet, dass die Röntgenstrahlen sowohl das Oxid als auch die Bodenelektrode völlig durchdringen.

Zur Identifikation der in den GID-Spektren auftretenden Peaks wurde als Referenz die *PDF-4+*-Datenbank (Powder Diffraction File) des ICDD (International Centre For Diffraction Data) verwendet. In der Tabelle 3.4 sind die verwendeten PDF-Einträge aufgelistet.

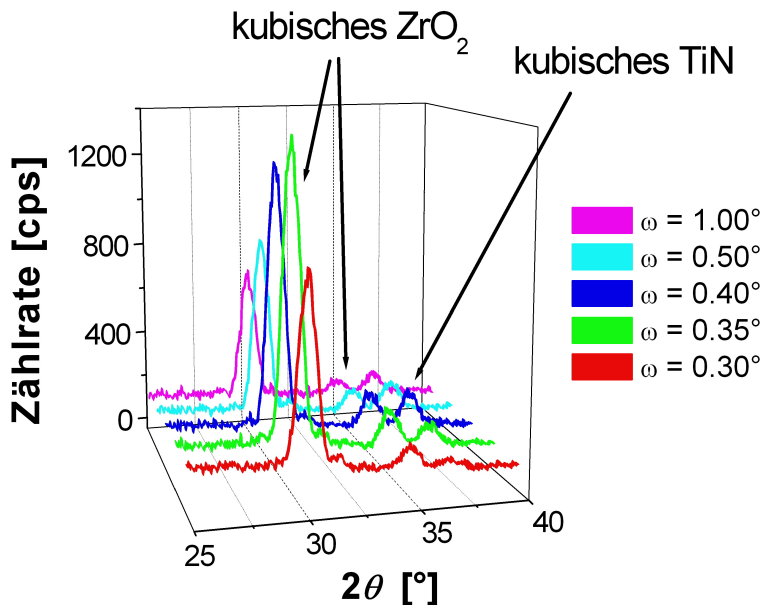


Abbildung 3.16: GID-Spektren einer ZrO₂-Schicht auf einer TiN-Elektrode unter verschiedenen Einfallswinkeln ω : Je steiler der Einfallswinkel ist, desto tiefer kann die Röntgenstrahlung in die Probe eindringen und die Zählrate der Reflexe steigt an. An diesem Beispiel ist ab $\omega = 0,35^\circ$ die Eindringtiefe groß genug, um zusätzlich Informationen von der TiN-Bodenelektrode zu liefern. Die Zählrate des ZrO₂-Reflexes sinkt wieder für $\omega \geq 0,4$, da sich der, von den Röntgenstrahlen beleuchtete, laterale Bereich verkleinert.

3.5.5 Elektrische Charakterisierung

Die Bewertung der dielektrischen Eigenschaften wurde anhand von spannungsabhängigen Strom- (IV-Messung) und Kapazitätsmessungen (CV-Messung) vorgenommen. Zu diesem Zweck wurden ein halbautomatischer Prober des Typs PA200 von SüssMicrotech und ein 4200 SCS Semiconductor Characterization System von Keithley mit integriertem LCR-Meter verwendet. Pro Probe wurde jeweils ein Segment(siehe Abschnitt 3.4) und davon jeder zweite Kondensator vermessen. Das ergab mit 35 vermessenen Kondensatoren eine zuverlässige statistische Auswertung und ließ noch genügend Kondensatoren unversehrt für Nachfolgemessungen. Der Messablauf jeder Probe gestaltete sich wie folgt. Zuerst wurde die Kondensatorfläche, sprich die Größe der Deckelektrode, mit Hilfe der Mikroskopkamera des Probers von jedem Kondensator ermittelt. Somit war es möglich die Kapazitäten und Leckströme auf die Flächen zu normieren und die Messergebnisse der Kondensatoren ein und der selben sowie die verschiedener Proben miteinander zu vergleichen. Danach wurden durch stufenweises Erhöhen der angelegten Spannung bei ca. 5 Kondensator der harte Durchbruch herbeigeführt, um die maximale Belastbarkeit der Schichten zu testen. Abschließend wurde die IV- gefolgt von der CV-Messungen durchgeführt, welche in den folgenden Unterabschnitten beschrieben werden.

Strom-Spannungsmessungen

Zur Ermittlung der Leckströme wurden IV-Messungen durchgeführt. Das verwendete 4200 SCS inklusive eines Vorverstärkers ermöglicht die Messung von sehr kleinen Strömen bis in den pA-Bereich. Abbildung 3.17 (a) zeigt die typische Verschaltung einer solchen Messung. Die Erde des Messgerätes wurde mit einem Triax-Kabel an einen metallischen Probenhalter (auch *Chuck* genannt) angeschlossen, wodurch die TiN-Bodenelektrode durch das hochdotierte Substrat über dessen Rückseite kontaktiert wurde. An die Deckelektrode wurde mit Hilfe einer Probernadel die Spannung angelegt und die Strommessung durchgeführt. In 0,2V Schritten wurde die Spannung von 0V bis auf einen sicheren Spannungswert unterhalb der maximalen Belastbarkeit erhöht und die Leckstromkurve mit dem sogenannten“Quiet“-Modus aufgenommen. Diese Betriebsart ist der von Keithley voreingestellte Modus mit der längsten Integrationszeit. Die Integration wurde für jeden Messpunkt 2s nach Anlegen der Spannung gestartet. Diese Verzögerungszeit ist ein Kompromiss, der zum einen den, in Unterabschnitt 2.1.1 angesprochen, Relaxationsströmen und zum ande-

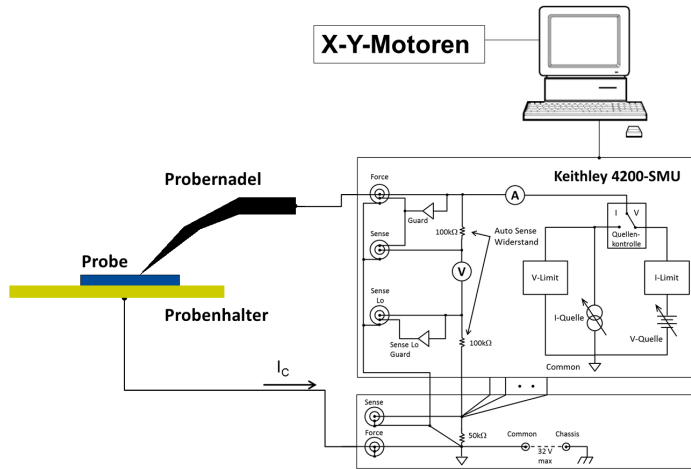
ren der Dauer des Experiments Sorge trägt. Der Messbereich und somit auch die Verstärkerstufe wurde vom Messgerät automatisch angepasst, wenn ein für die jeweiligen Bereiche spezifischer Schwellstrom erreicht wurde. Die Wahl des Startmessbereichs war abhängig von den Verläufen der Durchbruchtests und wurde vor der Messung festgelegt. Ein typischer Messbereich war 1 nA. Eine Strombegrenzung wurde nicht eingestellt, um die eventuell beschädigten Kondensatoren zum Durchbruch zu führen, so dass sie die nachfolgenden Kapazitätsmessungen nicht beeinflussen können. Die Auswertung der Leckstromdichte J bei der Betriebsspannung einer DRAM-Zelle von 1 V erfolgte durch die Medianbildung aller Kondensatoren ohne Durchbruch.

Kapazität-Spannungsmessungen

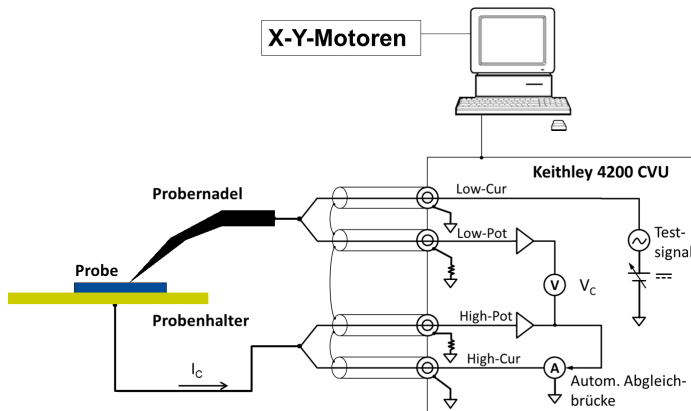
Die Kapazität der vermessenen Kondensatoren wurde mit einer CV-Messung ermittelt, die auch Impedanzmessung genannt wird. Hierbei wird einer Gleichspannung eine kleine Wechselspannung überlagert. Aus dem gemessenen Wechselstrom I_C und der gemessenen Wechselspannung V_C wird die Impedanz des Kondensators ermittelt. Hieraus wird nach der Gleichung 3.5 die Kapazität errechnet.

$$C = \frac{I_C}{2\pi f V_C} \quad (3.5)$$

Reale Kondensatoren können durch ein Ersatzschaltbild beschreiben werden, welches aus einer Parallelschaltung eines idealen Kondensators mit einem Leitwert G_P und zusätzlich einem Widerstand R_R in Reihe besteht (vgl. Abbildung A.3 im Anhang 5). G_P wird Verlustmechanismen wie z.B. Leckströmen und dielektrischer Relaxation zugeordnet, während R_R Leitungs- und Kontaktwiderstände beschreibt. Das hier benutzte Messgerät setzt eine Vereinfachung dieses Modells auf eine reine Reihen- oder Parallelschaltung (Keithley 2010) voraus. Je nach den vorliegenden Messbedingungen können für die beiden unterschiedlichen Modelle verschieden Messwerte aufgenommen werden. Die Messwerte beider Modelle lassen sich ineinander umrechnen. Eine Regel für die Wahl des richtigen Modells lässt sich schwer ableiten, jedoch ist es üblich für große Impedanzen das Parallelmodell und für kleine Impedanzen das Serienmodell zu wählen Schroder (2006). Eine weitere wichtige Messgröße der CV-Messung ist der Verlustwinkel $\tan \delta$ (auch Dissipationsfaktor D). Er ist das Verhältnis von Realteil R zu Imaginärteil X der komplexen Impedanz \underline{Z} und kann nach Abbildung 3.18 und Gleichung 3.6 aus der Phasenverschiebung φ errechnet werden. Im Falle eines idealen Kondensators ist dieser gleich Null und für einen idealen



(a)



(b)

Abbildung 3.17: Messaufbau der Elektrischen Charakterisierung mit einem halbautomatischen Prober PA 200 der (a) spannungsabhängige Strommessung und (b) spannungsabhängige Kapazitätsmessung. Zur Erstellung der Schaltskizzen wurden Pläne aus der Bedienungsanleitung des Keithley 4200 SCS Semiconductor Characterization System als Vorlage genutzt (Keithley 2010).

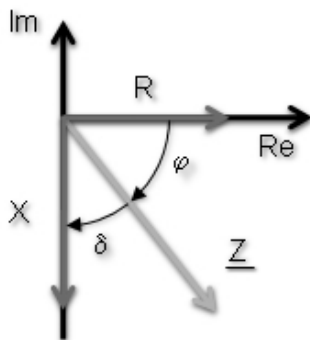


Abbildung 3.18: Zeigerdiagramm einer Impedanz mit kapazitiven Anteil.

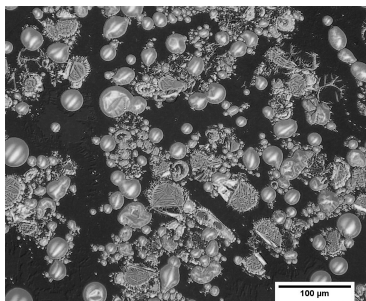
Widerstand unendlich. Somit ist $\tan \delta$ ein Maß für die Qualität des Kondensators und die CV-Messung an sich.

$$D = \tan \delta = \frac{R}{X} = 90^\circ - \varphi, \quad (3.6)$$

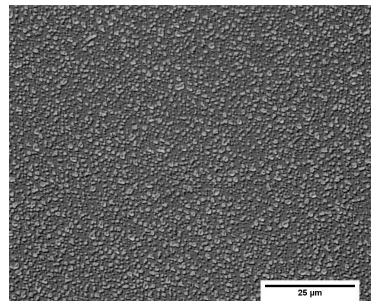
Abbildung 3.17 (b) zeigt den Messaufbau einer CV-Messung. Sowohl Gleich- als auch Wechselspannung werden über die Rückseite des Substrates an das TiN angelegt und die Impedanz an der Deckelektrode gemessen. Die Frequenz der Wechselspannung betrug 100 kHz bei einer Amplitude von 50 mV. Die Gleichspannung wurde in Schritten von 0,1 V beginnend bei -2 V bis +2 V und wieder bis -2 V variiert. Für den seltenen Fall der maximalen Belastbarkeit unterhalb von 2 V wurde die CV-Messung entsprechend angepasst. Auch hier wurde der „Quiet“-Modus benutzt. In Abschnitt A.3 wird gezeigt, dass die CV-Messung unabhängig von der gewählten Verzögerungszeit ist. Deshalb wurde sie auf 0,1 s gesetzt, um das Experiment zu beschleunigen. Zusätzlich sind einige Überlegungen zur Wahl des Parallelmodells aufgeführt. Für die Auswertung der CV-Messung wurden ausschließlich Kondensatoren mit einem Verlustfaktor $\tan \delta$ von weniger als 0,1 herangezogen.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Herstellung und Charakteristika der untersuchten Dielektrika ZrO_2 und $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ dargestellt und diskutiert. Um ein ternäres Material wie $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ herstellen und optimieren zu wollen, ist es ratsam zuerst die Basisoxide zu beherrschen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, wie eingangs schon erwähnt, die Anwendbarkeit der MBD zur Herstellung von Dielektrika mit hoher Dielektrizitätszahl ϵ zu prüfen. SrO ist wie alle Gruppe-II-Oxide hygroskopisch (Robertson 2006), weshalb eine Untersuchung mit den Mitteln, die zur Verfügung standen, sich als nicht praktikabel erwies. Es wurden Versuche durchgeführt das SrO mit metallischem Zr als Deckelektrode oder ZrO_2 in situ abzudecken, trotzdem hat sich ein Hydroxid gebildet, welches zur Zerstörung der SrO -Schicht führte (siehe Abbildung 4.1). Deshalb werden in den folgenden Abschnitten zuerst die Herstellung von ZrO_2 und dessen Eigenschaften betrachtet, um dann zu $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ voranzuschreiten. Abschließend werden beide Oxide miteinander verglichen und Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede herausgestellt.



(a)



(b)

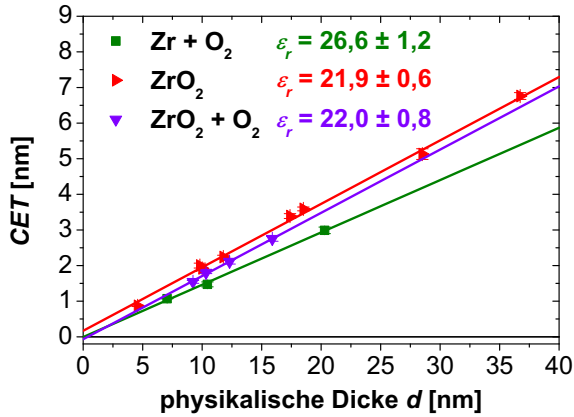
Abbildung 4.1: Lichtmikroskopbilder von SrO -Schichten, die in situ mit (a) Zr oder (b) ZrO_2 abgedeckt wurden: In beiden Fällen führt das hygroskopische Verhalten des SrO trotz Abdeckung zur Zerstörung der Schicht.

4.1 Zirkoniumdioxid ZrO_2

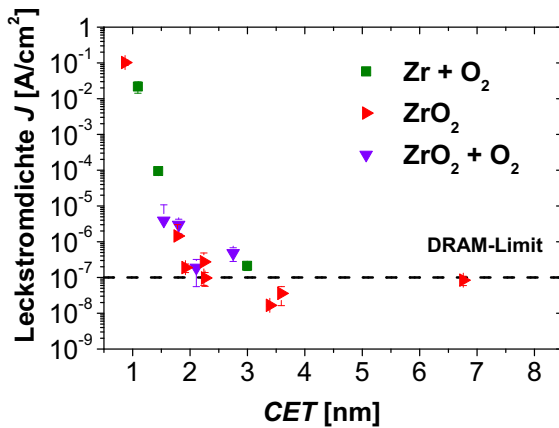
Wie schon im Abschnitt 3.2 angesprochen, wurde ZrO_2 mittels Sputtern und MBD abgeschieden, wobei im Falle der MBD drei verschiedene Ansätze der Deposition untersucht wurden. Diese Herstellungsarten sollen in den nächsten beiden Unterabschnitten besprochen werden.

4.1.1 Herstellung von ZrO_2 mittels Molekularstrahl-Deposition unter Verwendung dreier unterschiedlicher Ansätze

Da in der Arbeitsgruppe bisher allein die Verdampfung von ZrO_2 aus einer Hochtemperatur-Effusionszelle erfolglos erprobt wurde und keinerlei weitere Erfahrung bezüglich der Herstellung von ZrO_2 mit MBD zur Verfügung stand, wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Depositionsansätze mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers verfolgt. Hierbei wurden die Verdampfung von metallischem Zr mit einem O_2 -Hintergrunddruck, von oxidischem ZrO_2 in UHV und von oxidischem ZrO_2 mit einem O_2 -Hintergrunddruck untersucht. Die technischen Details sind in Unterabschnitt 3.2.1 nachzulesen. Für jeden dieser Ansätze wurde eine Serie von Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke gewachsen, deren elektrische Evaluation in Abbildung 4.2 zusammengefasst ist. Aus den spannungsabhängigen Kapazitätsmessungen wurden die *CET* der einzelnen Proben ermittelt und über der jeweiligen physikalischen Schichtdicke des Dielektrikums aufgetragen (Teilbild (a)). Die Schichten jeder Variante zeigen eine lineare Abhängigkeit in den elektrisch ausgewerteten Bereichen. Das bedeutet, dass die Dielektrizitätszahl für diese dünnen Schichten konstant ist. Sie ist für die Verdampfung vom oxidischen Target mit $\epsilon_r = 22$ unabhängig vom Vorhandensein eines O_2 -Partialdruckes. Dieser Wert ist dem von Zhao und Vanderbilt (2002) sowie Zhao et al. (2005) berechneten Werten für amorphes oder monoklines ZrO_2 (22 und 20) und experimentellen Daten von amorphem ZrO_2 (22 bis 24) (Jeong et al. 2005, Zhu und Liu 2004) sehr ähnlich. Die mit metallischem Zr abgeschiedenen Proben weisen mit 27 einen etwas höheren Wert auf, der in die Richtung von kubischem ZrO_2 (Zhao und Vanderbilt 2002) tendiert. Des Weiteren lässt sich durch den Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der *CET*-Achse eine Aussage über das Vorhandensein einer möglichen Zwischenschicht zwischen Elektrode und Dielektrikum und deren Kapazität beziehungsweise *CET* treffen. Nur im Fall des ZrO_2 verdampft in UHV ist ein nennenswerter Schnittpunkt von etwa $CET = 2 \text{ \AA}$ gegeben, welcher noch im Bereich der Messungenauig-



(a)



(b)

Abbildung 4.2: Elektrische Eigenschaften von MBD- ZrO_2 , welches mittels dreier verschiedener Ansätze hergestellt wurde: (a) Der CET -Wert ist über die Schichtdicke aufgetragen. Aus dem Anstieg der Geraden wurden für die beiden Ansätze mit oxidischem Target fast identische Dielektrizitätszahlen ermittelt, während der Ansatz mit einem metallischem Ausgangsmaterial einen größeren Wert lieferte. (b) Die Leckstromdichten gemessen bei einer Biasspannung von 1 V an der Deckelektrode zeigen in Abhängigkeit von der CET für die drei Methoden einen gemeinsamen Trend.

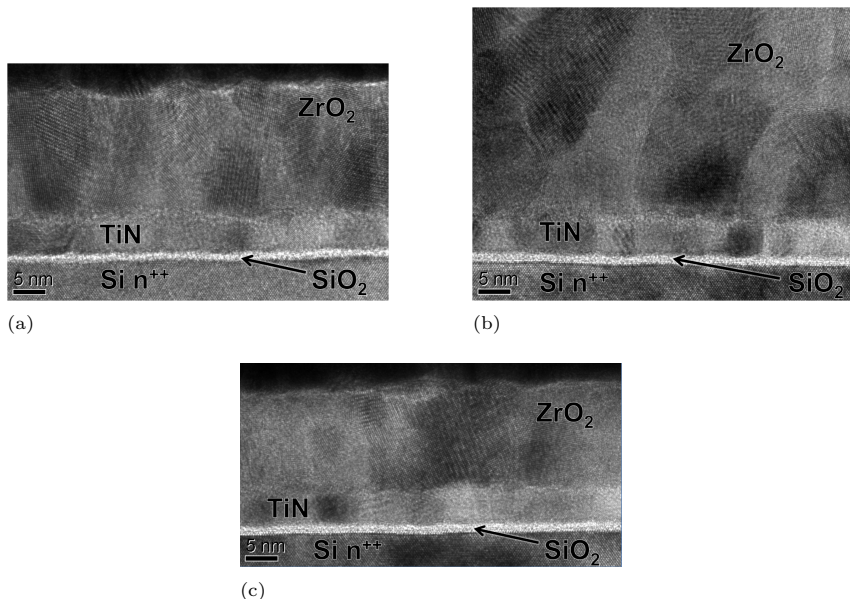


Abbildung 4.3: HR-TEM-Aufnahmen von unbehandeltem ZrO_2 , gewachsen mit MBD unter Verwendung verschiedener Ansätze, auf einer TiN-Bodenelektrode: Die auftretenden Interferenzlinien weisen auf das Vorhandensein von Nanokristalliten hin. An der Grenzfläche von TiN zu ZrO_2 wurde keine Zwischenschicht nachgewiesen. (a) 20 nm dickes $\text{Zr} + \text{O}_2$, (b) 35 nm dickes ZrO_2 in UHV, (c) 15 nm dickes $\text{ZrO}_2 + \text{O}_2$. Die Aufnahmen wurden von Lutz Wilde (Fraunhofer CNT) angefertigt.

keit der Schichtdickenbestimmung liegt. Dementsprechend bildet sich während des Wachstum von ZrO_2 keine Zwischenschicht aus. Diese Aussage wird zusätzlich durch die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.3 gestützt. Auch hier ist keine Zwischenschicht zwischen TiN und ZrO_2 unabhängig vom gewählten Ansatz auszumachen. Unter dem TiN ist als weißer Streifen eine dünne Schicht SiO_2 zu erkennen. Hierbei handelt es sich um das natürliche Oxid des Si-Substrates mit einer Schichtdicke von typischerweise 1 bis 1,6 nm, welches bei allen verwendeten Substraten auftritt. Es hatte keinen Einfluss auf die elektrischen Messungen, da natürliches SiO_2 ein schlechter Isolator ist und durch die Rückseitenkontaktierung des Si-Substrates das TiN über die gesamte Probenfläche kontaktiert war. Das heißt die TiN-Kontaktfläche ist um Größenordnungen größer als die

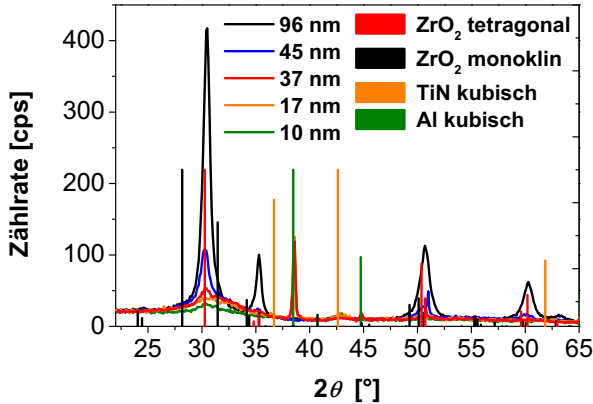


Abbildung 4.4: GID-Spektren von unbehandeltem MBD- ZrO_2 verschiedener Schichtdicken, gewachsen vom Oxid in UHV: Die elektrisch evaluierten (dünnen) Schichten zeigen nur einen amorphen Halo um $2\theta = 30^\circ$. Im Spektrum der 37 nm dicken Schicht beginnt sich bei $30,3^\circ$ ein Peak vom Halo abzuheben. An dicker werdende Schichten wird das Spektrum einer kubischen/tetragonalen Phase detektiert. Die auftretenden Al- (grün) und TiN-Reflexe (orange) stammen von der Al-Deckelektrode und TiN-Bodenelektrode.

Fläche der gemessenen Kondensatorstrukturen. Zusätzlich besaßen die Al-Ti-Deckkontakte, die direkt auf das TiN aufgebracht wurden, ein rein ohmsches Verhalten.

Neben der Abwesenheit einer Zwischenschicht zeigen die TEM-Aufnahmen Interferenzlinien in den Dielektrika. Diese entstehen durch die Überlagerung von gebeugten Elektronenstrahlen. Das bedeutet es müssen periodische Strukturen (Kristallite) vorhanden sein. Hier sei noch einmal darauf hingewiesen, dass diese Schichten bei einer Substrattemperatur von 100°C abgeschieden wurden. Im Unterabschnitt 4.1.3 wird gezeigt, dass die Kristallisationstemperatur von ZrO_2 bei circa 350°C liegt, also noch deutlich über der Wachstumstemperatur. Dennoch reicht die Energie der, an der Substratoberfläche eintreffenden, Atome und Moleküle aus, um gepaart mit der geringen Wachstumsrate von ca. 0.1 \AA/s eine lokale Kristallordnung auszubilden. Angeregt durch das Auftreten von Nanokristalliten in unbehandelten Schichten, wurden umfangreiche GID-Untersuchungen durchgeführt. Diese ergaben für die elektrisch vermessenen Schichten (bis maximal 37 nm) des ZrO_2 , gewachsen in UHV, keine klaren ZrO_2 -Reflexe (siehe Abbildung 4.4). Lediglich eine stark verbreiterte Intensitätserhöhung, sowie Ansätze eines Reflexes bei der 37 nm dicken Schicht, sind detek-

tiert worden. Wie im Unterabschnitt 2.1.2 der Theoretische Grundlagen erläutert, ist diese Intensitätserhöhung ein sogenannter Halo der amorphen Schichten (Kasai und Kakudo 2005). Anderen Gruppen (Tatsuoka und Koga 2011, Durá und López de la Torre 2008, Kaus et al. 2006) beobachteten den Halo des amorphen ZrO_2 ebenfalls in der Nähe von $2\theta = 30^\circ$. Wird die Schichtdicke weiter erhöht, dann bildet sich eine deutliche kubische oder tetragonale Phase aus. Offenbar sind die mit TEM gefundenen Kristallite der 37 nm dicken Schicht in sehr geringer Anzahl im Vergleich zum amorphen Anteil der Schicht, weshalb sie zu keinem aussagekräftigen Röntgenreflex führen. An dieser Stelle kann nicht ad hoc unterschieden werden, ob es sich bei dem detektierten Spektrum der 96 nm Schicht um eine kubische oder tetragonale Phase handelt, weshalb im folgenden von beiden gesprochen wird. Dies wird in Unterabschnitt 4.1.5 noch einmal genauer beleuchtet.

Vergleicht man die verschiedenen gewählten Wachstumsverfahren in Abbildung 4.5 bezüglich ihrer Kristallinität, zeigt sich, dass erneut kein Unterschied zwischen der Methode des ZrO_2 in UHV oder mit zusätzlichen O_2 -Hintergrund festzustellen ist. $\text{Zr} + \text{O}_2$ wiederum weist eine deutliche Kristallinität mit großem kubischen oder tetragonalen Anteil auf. Ebenfalls taucht bei einem 2θ -Winkel von ca. 25° ein zusätzlicher Reflex auf, der monoklinem ZrO_2 zuzuordnen ist. Somit sind die bisher gezeigten elektrischen Daten gänzlich mit den GID-Daten erklärbar. Die beiden Depositionsmethoden unter Verwendung eines oxidischen Targets resultieren in Schichten mit einer Dielektrizitätszahl vergleichbar mit der in der Literatur angegebenen für amorphes ZrO_2 (Zhao et al. 2005, Jeong et al. 2005, Zhu und Liu 2004). Dementsprechend wurden keine Reflexe für die elektrisch ausgewerteten Schichten bis zu einer Schichtdicke von 37 nm gefunden. Analog ist eine Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 27$ des $\text{Zr} + \text{O}_2$ eine logische Konsequenz, da hier eine Mischung aus einer Phase mit höherem ϵ_r (kubisch und tetragonal, 36 bis 47, vgl. Unterabschnitt 2.1.1) und Phasen mit niedrigerem ϵ_r (amorph und monoklin, ca. 20) vorliegt.

In Unterabschnitt 2.1.1 wurde deutlich gemacht, dass eine hohe Dielektrizitätszahl nicht das alleinige Kriterium zur Auswahl für die Anwendung in einem DRAM-Speicher ist. Betrachtet man die drei verwendeten Abscheideansätze als Leckstromdichte über dem CET , wie im angesprochenen Abschnitt als „figure-of-merit“ eingeführt und in Abbildung 4.2 (b) dargestellt, dann fügen sie sich gemeinsam in den selben Trend eines starken Stromanstieges für CET kleiner als 2 nm. Keine der Methoden scheint auf den ersten Blick diesbezüglich einen Vorteil gegenüber einer der anderen zu besitzen. Die gestrichelte Linie zeigt das Leckstromlimit für DRAM-Speicherzellen. Die kleinste CET nahe dem Limit war 1.9 nm bei $1.8 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Jedoch sind mit dieser Art der Betrachtung zwei Limitationen verbunden. Erstens werden die Leckstromdichten nur bei ei-

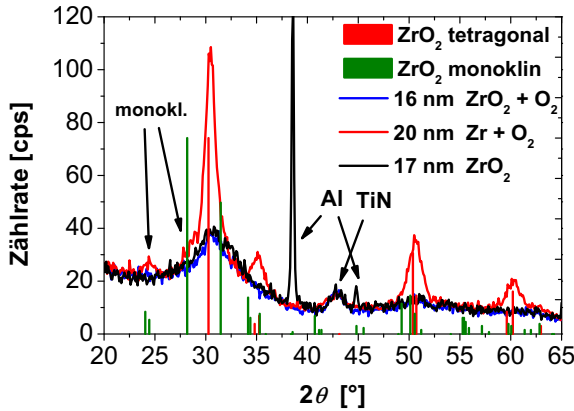


Abbildung 4.5: GID-Spektren von unbehandeltem ZrO_2 , gewachsen durch MBD mit verschiedenen Ansätzen: ZrO_2 , gewachsen aus metallischem Zr, bildet eine kubische/tetragonale Phase aus und zeigt zusätzlich Anteile einer monoklinen bei $2\theta = 24,4^\circ$ und $28,4^\circ$, während die Schichten der beiden anderen Methoden bei ähnlicher Schichtdicke amorph sind. Die Reflexe des Al sind der Deckelektrode und der des TiN der Bodenelektrode geschuldet.

ner Spannung (hier 1 V) miteinander verglichen und zweitens bleibt verborgen, dass die $\text{Zr} + \text{O}_2$ -Schichten eine höhere Dielektrizitätszahl besitzen und dementsprechend Schichten mit gleichem CET um einiges dicker sind. Deshalb sind in Abbildung 4.6 die Leckstromkurven von Schichten mit annähernd gleicher Dicke (ca. 10 bis 12 nm) miteinander verglichen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die angelegten Spannungen in elektrische Felder umgerechnet. Die Linien mit Symbolen sind die Leckstromkurven eines Kondensators der jeweiligen Schicht, welcher dem Median der Leckstromdichten aller Kondensatoren der Probe entspricht. Die Leckstromkurven der funktionsfähigen Kondensatoren mit den jeweils größten und kleinsten Werten sind als durchgezogene Linien in der jeweiligen Farbe dargestellt, um die Variation der Ströme über die Probe zu verdeutlichen. In dieser Darstellung zeichnet sich ein deutlicheres Bild ab. Die Leckströme der $\text{Zr} + \text{O}_2$ -Probe sind um etwa zwei Größenordnungen höher als die der anderen beiden Methoden. Dies lässt sich durch die erhöhte Kristallinität erklären. Sie geht mit einer erhöhten Anzahl an Korngrenzen einher, welche in der Literatur als Sammelpunkte für Defekte, wie zum Beispiel Sauerstofffehlstellen, diskutiert werden und führen so zu Leckstrompfaden (Lucovsky et al. 2005, Bierwagen et al. 2007, Yanev et al. 2008, Martin et al. 2009, McKenna

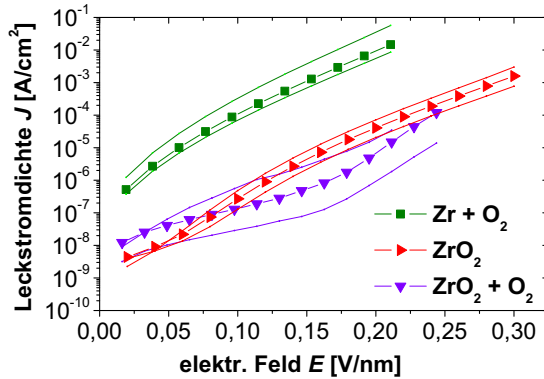


Abbildung 4.6: Feldabhängige Leckstromkurven von ZrO_2 -Schichten mit ähnlicher Schichtdicke (10 bis 12 nm), die durch verschiedene Prozesse gewachsen wurden (siehe Text): Die Kurve eines Kondensators, der dem Median der jeweiligen Probe entspricht, ist als Linie mit Symbolen dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen Kondensatoren mit den höchsten bzw. niedrigsten Werten und sollen einen Überblick über die Streuung der Messwerte geben. ZrO_2 , welches von metallischen Zr gewachsen wurde, weist eine deutlich höhere Leckstromdichte auf als das der anderen Methoden.

et al. 2011). Des Weiteren ist eine höherer Anzahl solcher Fehlstellen zu erwarten, da von einem metallischen Quellenmaterial gestartet wurde, welches in situ oxidiert wurde. Die Leckstromdichten der Schichten der beiden Ansätze mit oxidischem Target liegen im Vergleich dazu im selben Größenordnungsbereich. Wobei bei der Zugabe von O_2 während des Wachstums sich ein starke Variation der Leckstromdichten und für Feldstärken größer als 0.1 V/nm eine Reduktion der Leckströme ergab. Die Variation lässt sich nicht durch einen vorhandenen Schichtdickengradienten der Probe erklären, da die ZrO_2 -Probe (rote Kurve) einen ähnlich Gradienten besitzt. Ebenso ist die Ausbeute an funktionierenden Kondensatoren (siehe Tabelle 4.1) sehr ähnlich und liefert mit über 50% eine repräsentativen Überblick über die jeweiligen Proben. Dennoch ist die Streuung der ZrO_2 -Probe wesentlich geringer, das heißt der Schichtdickengradient kann nicht die Ursache der Streuung der $\text{ZrO}_2 + \text{O}_2$ -Probe sein. Eine mögliche Erklärung ist eine teilweise Absättigung von Sauerstofffehlstellen durch das zusätzlich angebotene O_2 . Diese Erklärungsmöglichkeit soll in Unterabschnitt 4.1.4, welcher das Ausheilen der Schichten nach der Abscheidung behandelt, noch einmal aufgegriffen werden.

Tabelle 4.1: Vergleich der elektrischen Daten von unbehandeltem MBD- ZrO_2 , hergestellt nach drei verschiedenen Ansätzen: Der *Schnittpunkt mit der CET-Achse* ist ein Maß für die Zwischenschicht an der Grenze des TiN zum Dielektrikum. Die Leckstromdichte J ist angegeben für ein Feld von 0,1 V/nm (entsprechend der DRAM-Schreibspannung von 1 V bei 10 nm Schichtdicke). Die *Ausbeute* gibt den Anteil der funktionierenden Kondensatorstrukturen an.

	$\text{Zr} + \text{O}_2$	ZrO_2	$\text{ZrO}_2 + \text{O}_2$
ϵ_r	$26,6 \pm 1,2$	$21,9 \pm 0,6$	$22 \pm 0,8$
Schnittpunkt <i>CET</i> -Achse	$(-0,07 \pm 1,7) \text{ \AA}$	$(2,0 \pm 1,9) \text{ \AA}$	$(-0,7 \pm 1,7) \text{ \AA}$
J bei 0,1 V/nm (10 bis 12 nm)	$(1,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$	$(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	$(1,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$
Ausbeute	19 %	68 %	65 %

An dieser Stelle kann man zusammenfassen, dass ZrO_2 -Schichten mit Dicken im Bereich von wenigen bis 100 nm mit Hilfe von MBD durch Verdampfen metallischen Zr bei gleichzeitiger Injektion von molekularem Sauerstoff zur Oxidation, sowie durch die Verdampfung eines ZrO_2 -Targets hergestellt werden können. Jedoch ist die Methode unter Verwendung des metallischen Ausgangsstoffes mit einigen Nachteilen gegenüber den anderen verbunden. Erstens sind die Leckstromdichten erhöht, wodurch der Vorteil der höheren Dielektrizitätszahl aufgehoben wird. Zweitens ist die Ausbeute an funktionierenden Kondensatoren deutlich geringer (vgl. Tabelle 4.1). Drittens ist in den unbehandelten Proben eine Mischung aus kubischen bzw. tetragonalen und monoklinen Phasen vorhanden. Im nachfolgenden Unterabschnitt 4.1.2 wird am Beispiel von ZrO_2 , welches durch Sputterdeposition hergestellt wurde, gezeigt, dass eine solche Mischung der Phasen zu Problemen führt. Unter Verwendung des oxidischen Targets liefern beide Methoden fast identische Resultate bezüglich Dielektrizitätszahl und Ausbeute. Die zusätzliche Injektion von O_2 hat leichte Vorteile mit Blick auf die Leckstromdichten, jedoch wird in Unterabschnitt 4.1.4 gezeigt werden, dass solch eine Verbesserung mit geeigneter Nachbehandlung ebenfalls erreicht und noch übertroffen werden kann. Das macht das zur Verfügung stellen von O_2 während des Wachstums überflüssig. Aufgrund dieser Argumente und der besseren Prozesskontrolle ohne zusätzlichen O_2 -Hintergrund wurden für die folgenden Experimente ausschließlich der Ansatz des Verdampfen eines oxidischen Targets in UHV-Bedingungen verfolgt.

4.1.2 Herstellung von ZrO_2 mittels Kathodenzerstäubung

Stellt man ZrO_2 -Schichten durch Sputtern bei Raumtemperatur her, entstehen ebenso Nanokristallite (siehe Abbildung 4.7 (a) Vergrößerung) wie sie bei der MBD beobachtet wurden. In TEM-Hellfeld-Aufnahmen, wie sie in Abbildung 4.7 gezeigt sind, werden solche Kristallite unter anderem als schwarze Bereiche abgebildet. An diesen Stellen sind die Kristallite gerade so ausgerichtet, dass eine Beugung des Elektronenstrahls an den Netzebenen stattfindet. Diese treffen somit nicht mehr auf den Detektor, weshalb das Signal geringer und das Bild an dieser Stelle schwarz ist. Die helleren Bereiche sind entweder amorph oder die Kristallite sind so ausgerichtet, dass die Beugungsbedingung nicht erfüllt ist. Daher lässt sich aus den schwarzen Clustern nur ableiten, dass Kristallite vorhanden sind. Zusätzlich kann man deren Größe in etwa abschätzen. Demzufolge ist im Vergleich der TEM-Bilder von gesputtertem ZrO_2 und ZrO_2 aus der MBD mit oxidischem Target (Abbildung 4.7 (a) und (b)) zu erkennen, dass die sichtbaren Kristallite der gesputterten Schichten mit 17 bis 28 nm größer sind als die der MBD-Schicht mit 10 bis 17 nm. Das wiederum deutet auf eine höhere Kristallinität hin. Eine verlässliche Aussage kann man jedoch nur mit zusätzlichen röntgenographischen Untersuchungen treffen. Diese sind in Abbildung 4.8 dargestellt und bestätigen die Vermutung. Während beim MBD- ZrO_2 für 37 nm dicke Schichten sich erst ansatzweise ein Peak vom Untergrund abzeichnet (vgl. Abbildung 4.4), sind hier schon mit 20 nm Dicke deutliche Reflexe auszumachen. Folglich ist die Kristallinität der gesputterten Schichten höher. Dies ist auch zu erwarten, wenn man in Betracht zieht, dass die Wachstumsraten und Substrattemperaturen der hier dargestellten Experimente für Sputtern und Aufdampfen sehr ähnlich sind (siehe Abschnitt 3.2), aber die am Substrat auftreffenden Teilchen bei der Sputterdeposition um mindestens einen Faktor 10 höhere Energien (vgl. Abschnitt 2.2) besitzen. Demgemäß ist das Ausbilden einer Kristallstruktur erleichtert.

Die GID-Spektren der gesputterten Schichten zeigen, dass sehr dünne Schichten (9 nm) röntgenamorph sind. Mit wachsender Schichtdicke bildet sich zuerst eine kubische oder tetragonale Phase (14 nm) aus, die dann in eine Mischung von monokliner und kubisch/tetragonaler Phase (ab 20 nm) übergeht. Mit noch stärker zunehmender Schichtdicke verschiebt sich das Verhältnis zugunsten der monoklinen drastisch. Dies geht völlig konform mit der von Pitcher et al. (2005) und Navrotsky (2005) berechneten Stabilität der monoklinen und tetragonalen Phasen in Abhängigkeit vom Verhältnis der Oberfläche zum Volumen (vgl. Unterabschnitt 2.1.2). Bei dünnen Schichten, sprich großem Oberflächenanteil, ist die tetragonale Phase aufgrund ihrer geringeren Oberflächenenergie stabil.

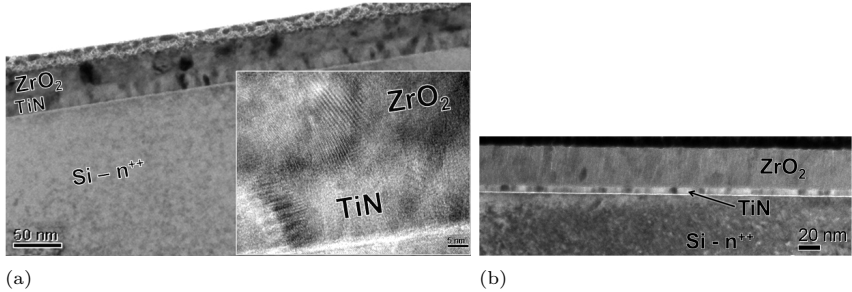


Abbildung 4.7: TEM-Übersichtsaufnahmen von unbehandeltem ZrO_2 , gewachsen durch (a) Sputtern und (b) MBD (ZrO_2 in UHV): Die Bilder sind so skaliert, dass die Dimensionen gleich sind. So werden die größeren Kristallite des gesputterten ZrO_2 erkennbar. Vergrößerung in (a): HR-TEM-Aufnahme von gesputtertem ZrO_2 mit Interferenzerscheinungen der Kristallite. Die TEM-Messungen wurden von Lutz Hillmann (Infineon Dresden) (a) und Lutz Wilde (Fraunhofer CNT) (b) durchgeführt.

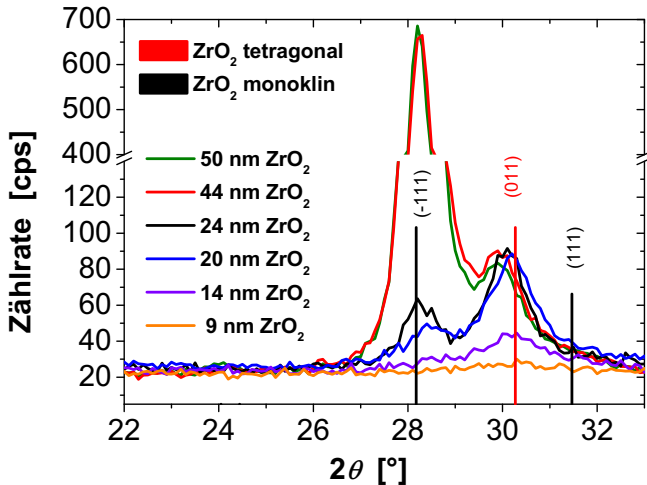


Abbildung 4.8: Ausschnitt der GID-Spektren von unbehandelten, gesputterten ZrO_2 -Schichten mit verschiedenen Schichtdicken: Die Zählratenachse ist bei 140 cps unterbrochen und wird bei 400 cps wieder fortgesetzt, so dass sowohl die Signale der dünnen Schichten als auch die starken monoklinen Reflexe der dicken Schichten gänzlich abgebildet sind. Der Anteil der monoklinen Phase erhöht sich mit wachsender Schichtdicke.

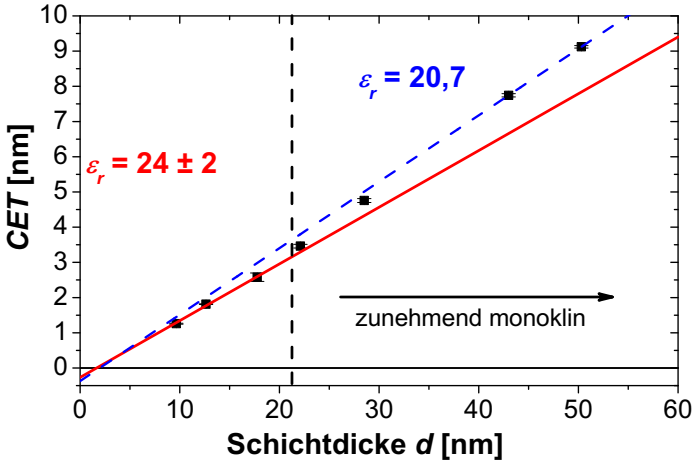


Abbildung 4.9: CET-Dicken-Plot von unbehandeltem, gesputtertem ZrO_2 mit der Dielektrizitätszahl, ermittelt aus dem Anstieg: Die Datenpunkte der drei dünnsten Schichten wurden für die rote Fitgerade genutzt. Die blau gestrichelte Gerade ist eine Hilfslinie zur Verdeutlichung der Nichtlinearität des CET. Blau dargestellt ist die Dielektrizitätszahl, welche den beiden dicksten Schichten entspricht.

Durch Erhöhen der Schichtdicke wird der Anteil der Oberfläche an der Gesamtenergie geringer, weshalb die monokline Phase die Dominierende wird. Der Wechsel der Phasen von tetragonal/kubisch zu monoklin hat aufgrund ihrer verschiedenen Dielektrizitätszahlen auch Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften, welcher anhand der in Abbildung 4.9 dargestellten Ergebnisse der Kapazitätsmessungen an den gesputterten ZrO_2 -Schichten nachzuvollziehen ist. Zuerst ist festzuhalten, dass keine lineare Abhängigkeit des CET von der Schichtdicke vorliegt, das heißt die Dielektrizitätszahl ist mit wachsender Schichtdicke nicht konstant. Die eingezeichneten Geraden (rot und blau) sind als Visualisierungshilfen zu deuten, da Regressionen mit nur 3 bzw. ganz und gar 2 Punkten mit höchster Vorsicht zu behandeln sind. Trotzdem verdeutlichen sie den Trend. Im Bereich von 20 nm und kleiner entspricht die Dielektrizitätszahl von etwa 24 einer Mischung aus tetragonaler/kubischer und amorpher bzw. monokliner Phase. Je mehr die Schichtdicke zunimmt, desto geringer ist der Beitrag der kubischen Phase und das Dielektrikum nimmt die nahezu identische Dielektrizitätszahl der monoklinen bzw. amorphen Phase an.

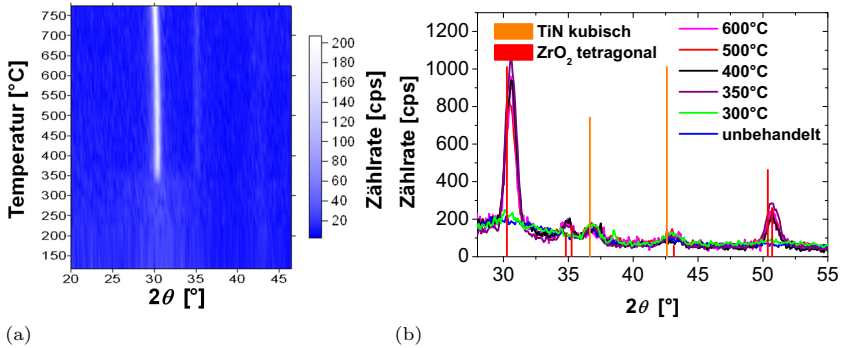


Abbildung 4.10: Bestimmung der Kristallisationstemperatur von ZrO_2 : (a) HT-GID an 18 nm MBD- ZrO_2 , die Zählrate ist farbig dargestellt, wobei blau niedrige und weiß hohe Zählrate bedeutet. Die Kristallisationstemperatur ist ca. 350°C . Das Experiment wurde von Lutz Wilde (Fraunhofer CNT) durchgeführt. (b) GID-Spektren nach der thermische Nachbehandlung bei verschiedenen Temperaturen (vgl. Abbildung 3.7) mehrerer Bruchstücke einer Probe mit 9 nm dicken, gesputtertem ZrO_2 . Die Kristallisation findet zwischen 300°C und 350°C statt. Der TiN-Peak (orange) rührt von der Bodenelektrode her.

4.1.3 Die Kristallisation des ZrO_2

Die bisher besprochenen Proben wurden allesamt auf ihre Eigenschaften direkt nach dem Wachstum ohne jegliche Nachbehandlung untersucht. Die in diesem Unterabschnitt dargestellten Experimente und deren Ergebnisse zielen auf eine Kapazitätserhöhung der Dielektrika ab. Durch nachträgliche thermische Behandlung sollen die Schichten vollständig kristallisiert und in eine Phase mit hoher Dielektrizitätszahl überführt werden. Der erste Schritt in diese Richtung war die Bestimmung der Kristallisationstemperatur, vor allem der dünnen Schichten, die während der Abscheidung noch nicht kristallisierten. Im Unterabschnitt 4.2.3 wird an $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ noch gezeigt werden, dass die Kristallisationstemperatur für dünne Schichten größer ist als für dicke. Ähnliche experimentelle Ergebnisse wurden auch von Zhao et al. (2001), Schroeder et al. (2009) für ZrO_2 berichtet, welches mittels ALD abgeschieden wurde. Folglich wurde die Kristallisationstemperatur an dünnen Schichten kleiner 20 nm bestimmt, um bei den späteren Kristallisationsexperimenten an den Schichtdickenserien sicher zu stellen, dass die gesamten Serien vollständig kristallisiert sind.

Abbildung 4.10 (a) zeigt ein HT-GID-Experiment mit MBD- ZrO_2 . Auf der x-

Achse sind die 2θ -Winkel und auf der y-Achse die Heizertemperaturen eingezeichnet. Die farbige Darstellung entspricht den Intensitäten, wobei weiß hohe Intensität bedeutet. Ab einer Temperatur von ungefähr 350°C heben sich sowohl der Hauptpeak des kubischen/tetragonalen ZrO_2 bei $2\theta = 30,6^\circ$ als auch ein schwächerer Nebenpeak bei $2\theta = 35,5^\circ$ vom Hintergrund ab und verändern sich nicht merklich mit weiter steigender Temperatur. Es hat sich ausschließlich ein kubische bzw. tetragonale Phase ausgebildet. Ein ähnliches Bild zeichnet sich in Abbildung 4.10 (b) für gesputtertes ZrO_2 ab. Hier wurden mehrere Proben aus ein und demselben Wachstumsexperiment mit verschiedenen Temperaturen nachträglich geheizt und durch GID charakterisiert. Bis zu einer Temperatur von 300°C ist der amorphe Halo mit einem Ansatz eines Peaks auszumachen, dass bedeutet nur ein sehr geringer Teil des Dielektrikums ist kristallisiert. Ab 350°C weißt auch gesputtertes ZrO_2 ein deutlich ausgeprägtes kubisches/tetragonales ZrO_2 -Spektrum auf und bleibt unverändert bei weiterer Erhöhung der Temperatur. Das heißt auch gesputtertes ZrO_2 kristallisiert zwischen 300°C und 350°C . Aus diesen Ergebnissen folgend wurde der Standardkristallisationsprozess sowohl für MBD- ZrO_2 als auch für gesputtertes ZrO_2 auf 2 Minuten in N_2 bei 400°C festgelegt und bei allen folgenden kristallisierten ZrO_2 -Proben angewendet.

Nach der Ermittlung der Kristallisationstemperatur wurden die Schichtdickenserien mit dem Standardkristallisationsprozess nachbehandelt und die Dielektrizitätszahl der kristallinen Phasen ermittelt. Abbildung 4.11 (a) zeigt an je einem Beispiel einer dickeren und einer dünnen Schicht, dass MBD- ZrO_2 unabhängig von der Schichtdicke in eine kubische/tetragonale Phase ohne monoklinen Anteil kristallisiert. Sämtliche Peaks, die man nach der ICDD-Datenbank aus eine Pulverdiffraktometrie erwarten würde, sind im Spektrum vorhanden. Das bedeutet, die Proben sind polykristallin und zufällig orientiert analog zu einer Pulverdiffraktometrie. Die Intensitätsunterschiede der Reflexe liegen in den unterschiedlichen Schichtdicken begründet. In einer dickeren Schicht sind mehr Kristallite vorhanden die zur Gesamtintensität beitragen. Zum Vergleich sei hier noch einmal das Spektrum einer unbehandelten Schicht, in der ansatzweise ein Peak bei $2\theta = 30^\circ$ überlagert mit einem amorphen Halo auszumachen ist, mit eingefügt, um den Unterschied zu einer völlig auskristallisierten Schicht deutlich zu machen.

Auf Grund der Konstanz der Phase unter Variation der Schichtdicke ist zu erwarten, dass die Dielektrizitätszahl ebenfalls konstant ist. Genau dieser Fakt wird durch die lineare Abhängigkeit der Kapazität von der Schichtdicke (siehe Abbildung 4.11 (b)) bestätigt. Die hieraus extrahierte Dielektrizitätszahl des kubischen/tetragonalen ZrO_2 ist in etwa 30. Obwohl sie etwas geringer als die von (Zhao et al. 2005) theoretisch errechnete ($\epsilon_r = 38$) ausfällt, ist sie vergleich-

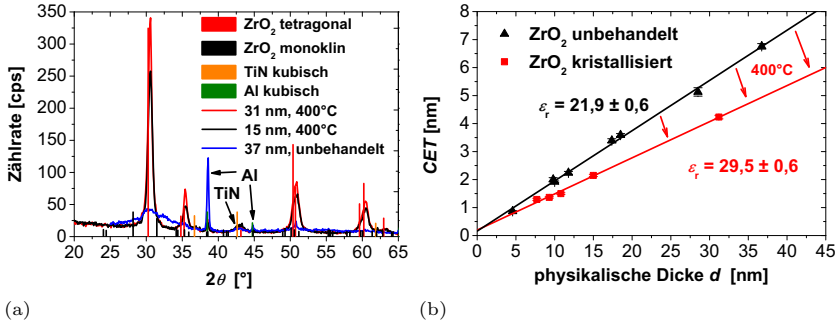


Abbildung 4.11: MBD- ZrO_2 mit thermischer Nachbehandlung bei 400°C in N_2 im Vergleich zu unbehandeltem: (a) GID-Spektren verschiedener Schichtdicken. Der Al-Peak (grün) wird von der Deckelektrode und der TiN-Peak (orange) von der Bodenelektrode verursacht. (b) Der CET -Dicken-Plot zeigt eine lineare Abhängigkeit. Ein 400°C Kristallisationsprozess führte zu einer Erhöhung der Dielektrizitätszahl auf $\epsilon_r = 29,5$.

bar mit experimentellen Ergebnissen ($\epsilon_r = \text{ca. } 33$) anderer Gruppen die ZrO_2 mit Hilfe von reaktivem Sputtern (Zhou et al. 2009) und ALD (Monaghan et al. 2009) herstellten. Der Schnittpunkt mit der CET -Achse hat sich im Vergleich zum unbehandelten Material nur geringfügig auf $(1,2 \pm 1,8) \text{ \AA}$ verringert und liegt ebenso innerhalb der Fehlergrenzen. Deshalb ist auch hier davon auszugehen, dass keine Zwischenschicht zwischen TiN und ZrO_2 vorhanden ist.

Im Unterabschnitt 4.1.1 wurde gezeigt, dass an gesputtertem ZrO_2 mit Schichtdicken von 14 nm und mehr bereits kristalline Phasen mit GID nachweisbar sind. Es wurde die Vermutung angestellt, dass es sich um eine Mischung aus amorphen und kristallinen Phasen handelt. Betrachtet man die ZrO_2 -Reflexe in Abbildung 4.12 genauer, stellt man fest, dass durch den Kristallisationsschritt bei 400°C die Intensitäten deutlich erhöht werden. Die amorphen Bereiche werden ebenfalls kristallisiert und folglich tragen mehr Kristallite zur Intensität bei. Demzufolge handelt es sich bei den in Unterabschnitt 4.1.2 vorgestellten, unbehandelten Schichten tatsächlich um eine Mischung aus kristallinen und amorphen Phasen und die Vermutung wurde bestätigt. Des Weiteren konnte der Anteil der kubischen/tetragonalen Phase im Vergleich zur monoklinen erhöht werden (siehe Abbildung 4.12 (b)). Trotzdem ist weiterhin monoklines ZrO_2 vorhanden, dessen Gesamtheit an kristallisierten Bereichen, bestätigt durch die gestiegene Intensität, ebenfalls gewachsen ist. Offensichtlich dienen die bereits vorhandenen monoklinen Kristallite ebenso wie die kubischen/tetragonalen als

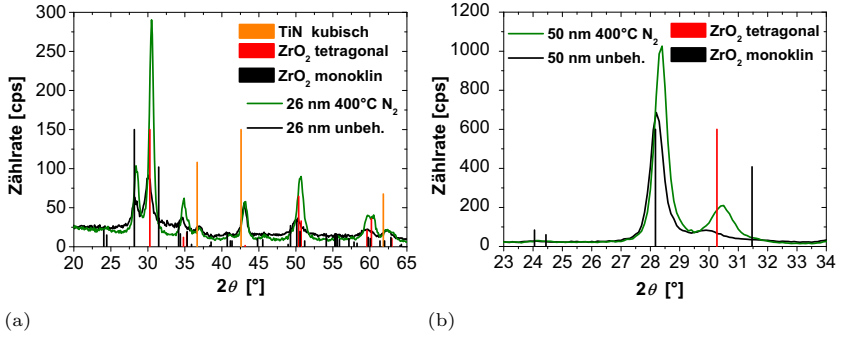


Abbildung 4.12: GID-Spektren von gesputtertem ZrO_2 mit thermischer Nachbehandlung bei 400°C in N_2 im Vergleich zu unbehandeltem: Um die Vergleichbarkeit der Intensitäten sicherzustellen, sind die Spektren von gespaltenen Stücken der jeweils selben (a) 26-nm-Probe oder (b) 50-nm-Probe aufgenommen worden. Nach einer thermischen Behandlung von 400°C steigt der Grad der Kristallinität an und der Anteil der kubischen Phase im Vergleich zur monoklinen wächst.

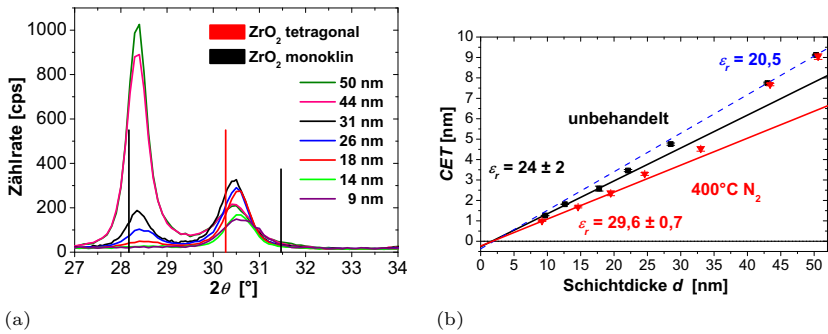


Abbildung 4.13: Der Einfluss eines 400°C Standardkristallisationsprozesses nach der Abscheidung: (a) Ein Ausschnitt der GID-Spektren einer Dickerserie verdeutlicht ein Anwachsen des monoklinen Anteils im Vergleich zum tetragonalen/kubischen mit wachsender Schichtdicke. (b) Die Abhängigkeit der CET von der Schichtdicke ist nicht linear. Mit zunehmender Schichtdicke sinkt die Dielektrizitätszahl aufgrund der Zunahme der monoklinen Phase. Durch Auskristallisieren der amorphen Anteile konnte die Dielektrizitätszahl der dünnen Schichten (< 20 nm) auf 30 erhöht werden.

Keim für eine weitere Kristallisation der amorphen Bereiche. Entsprechend dem, an unbehandelten Schichten beobachteten, Verhalten wird der Anteil der monoklinen Phase mit wachsender Schichtdicke größer (siehe Abbildung 4.13 (a)). Dies führt zu einer Änderung der Dielektrizitätszahl mit variierender Schichtdicke, welche durch die in Abbildung 4.13 (b) dargestellten Kapazitätsmessungen bestätigt wird. Es zeichnet sich ein Verhalten analog zum unbehandelten gesputterten ZrO_2 ab, jedoch ist es aufgrund der höheren Kristallinität deutlicher ausgeprägt. Dünne Schichten kristallisieren in die kubische/tetragonale Phase. Zieht man nur die drei dünnsten Schichten für eine Regression und daraus folgend zur Extraktion der Dielektrizitätszahl heran, ergibt sich ein Wert von circa 30. Das heißt durch das vollständige Kristallisieren der dünnen Schichten konnte die Dielektrizitätszahl von 24, die einer Mischung aus amorphen und kubisch/tetragonalen ZrO_2 entspricht, auf einen Wert erhöht werden, der nahezu identisch zu dem von MBD- ZrO_2 ist. Dicker werdende Schichten besitzen mit wachsendem monoklinen Anteil eine kleiner werdende Dielektrizitätszahl bis hin zu den 44 und 50 nm dicken Schichten, die durch den Kristallisationsschritt bezüglich der Kapazität, sprich Dielektrizitätszahl, nahezu keine Veränderung erfuhren. Dies leuchtet ein, da hier die monokline Phase dominiert und deren ϵ_r sehr ähnlich dem der amorphen ist.

4.1.4 Ausheilexperimente an ZrO_2

Nachdem im vorhergehenden Unterabschnitt einer Erhöhung der Kapazität der Kondensatoren durch Kristallisation der Dielektrika dargestellt wurde, sollen nun die Leckströme betrachtet werden. Es wird der Frage nachgegangen, wie sie durch moderate thermische Nachbehandlung positiv beeinflusst werden können.

Die Auswertung der Leckstromdichten gesputterter ZrO_2 -Schichten direkt nach der Abscheidung (schwarze Datenpunkte in Abbildung 4.14 (a)) zeigt, dass sie im Vergleich zu den Leckströmen der MBD-Schichten im *CET*-Bereich von 2 bis 3,5 nm um eine Größenordnung größer sind (vgl. Abbildung 4.2 (b)). Erst die 30 nm dicke Schicht mit einem *CET* von 4,5 nm liegt unter dem DRAM-Limit von 10^{-7} A/cm^2 . Die Deckelektroden dieser Schichten wurden sofort nach der Abscheidung des Dielektrikums aufgebracht. Verzögert man dies jedoch und belässt die Dielektrika 2 Tage in Luftatmosphäre, dann ergeben sich leicht verbesserte Leckstromwerte. An dem Beispiel der in Abbildung 4.14 (b) gezeigten 13 nm dicken Schicht führte dieses „Reifen“ zu einer Senkung der Leckstromdichte von ungefähr einer Größenordnung. Solch ein Verhalten wurde an MBD-

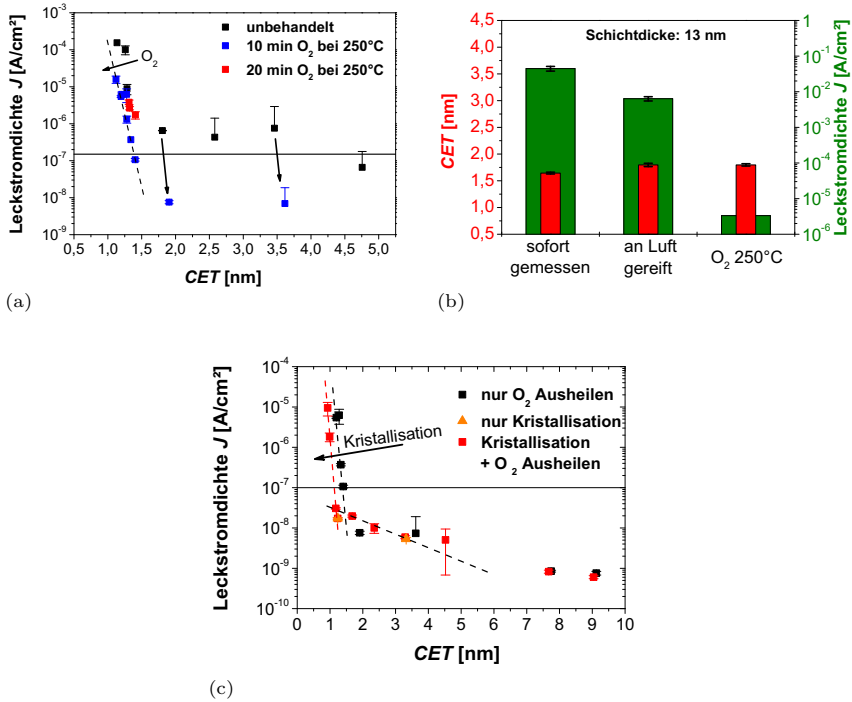


Abbildung 4.14: Effekt der O₂-Ausheilung sowie der Kristallisation auf das gesputterte ZrO₂: (a) Anhand des Leckstromdichte- CET -Diagramms (1 V Spannung) wird die Reduktion der Leckströme durch einen 10-minütigen Ausheilschritt (blau) gegenüber unbehandelten Proben (schwarz) deutlich. Ein Erhöhen der Prozessdauer auf 20 min (rot) verschlechtert die Ergebnisse leicht. (b) Die Leckströme der an Luft „gereiften“ und bei 250°C in O₂ geheizten Proben verringern sich im Vergleich zu einer direkt nach der Abscheidung gemessenen Probe, während die CET nahezu unverändert bleibt. (c) Der ansteigende Ast der Leckstromdichte (1 V Spannung) kristallisierter Schichten (rot) ist im Vergleich zu den „nur“ ausgeheilten (schwarz) auf Grund der höheren Dielektrizitätszahl zu kleineren CET verschoben. Ein Ausheilen der kristallisierten Proben zeigte keine Veränderung.

ZrO_2 nicht beobachtet. Dies führte zu der Vermutung, dass in den gesputterten Schichten ein Defizit an Sauerstoff vorliegt, welches durch den Luftsauerstoff teilweise kompensiert wird. Um diesen Prozess zu beschleunigen, wurden die Dielektrika vor der Abscheidung der Deckelektrode in einer O_2 -Atmosphäre bei einer moderaten Temperatur von 250°C für 10 min „ausgeheilt“. Diese Prozedur führte zu einer Reduktion der Leckstromdichten um durchschnittlich 2 Größenordnungen (siehe Abbildung 4.14 (a) und (b)). Demzufolge konnte der kleinste CET auf 1,45 nm reduziert werden, wobei die Leckströme noch unter dem DRAM-Limit lagen. Ein weiteres Vorantreiben dieser Reduktion durch eine Verlängerung der Ausheilzeit auf 20 min wurde geprüft. Jedoch führte es, wie an den roten Datenpunkten zu sehen ist, zu einer erneuten, leichten Degradation. Da sich die Ausheilprozedur als notwendig herausstellte, um verwertbare Leckstromdichten zu erreichen, wurde sie ebenso standardmäßig auf auskristallisierte, gesputterte Proben angewendet. Spätere Messungen zeigten jedoch, dass ein Ausheilen kristallisierter Proben nicht zwangsläufig nötig ist. In Abbildung 4.14 (c) sind die Daten der kristallisierten Proben ohne Ausheilen orange dargestellt und liegen fast an der selben Position wie die, der entsprechenden Proben mit Ausheilschritt (rote Datenpunkte). Des Weiteren sind die Daten der Proben, die nur den Ausheilschritt erfuhren (schwarz), im Vergleich zu den kristallisierten dargestellt. Für sehr große CET -Werte ist der Einfluss der Kristallisation verschwindend gering, weil die Veränderungen der Dielektrizitätszahl, wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, sehr klein waren. Im Gegensatz dazu kann für sehr kleine CET -Werte ein Verschieben des ansteigenden Leckstromastes in Richtung kleinere CET verzeichnet werden. Somit konnte durch die Kristallisation in Verbindung mit Ausheilen der minimale CET -Wert, bei Einhaltung des DRAM-Limits, weiter bis auf 1,2 nm gesenkt werden.

Die Vorteile des Ausheilens sollten ebenso für das MBD- ZrO_2 genutzt werden. In Abbildung 4.15 (a) ist dargestellt, dass die Übertragung des Prozessrezeptes nicht direkt möglich war. Es musste eine Anpassung der Ausheiltemperatur vorgenommen werden, da 250°C zu einer Degradation der Leckstromdichte amorpher Schichten mit geringer Schichtdicke führte, während 200°C eine Verbesserung von zwei Größenordnungen auf $1.4 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ bewirkte. So erreichten amorphe mit MBD gewachsene Schichten, die das DRAM-Limit erfüllten, einen kleinsten CET von 1,8 nm. Bei einer 21 nm dicken Schicht (siehe Abbildung 4.15 (b)), deren Leckstromdichte unbehandelt ohnehin schon $3 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ betrug, konnte keine Verbesserung erzielt werden. Ein aggressiveres Ausheilen bei 300°C führte zu einer Degradation. Demnach existieren Obergrenzen für Temperaturen in einer Sauerstoffatmosphäre, deren Überschreitung zur Zerstörung der Proben führen. Diese Obergrenzen liegen jedoch unter der Kristallisationstem-

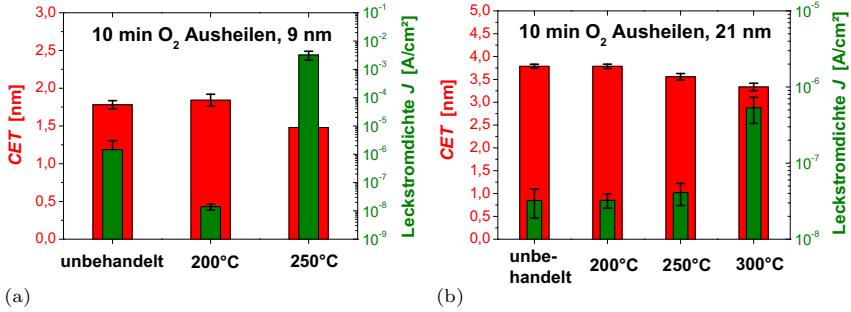


Abbildung 4.15: Anpassung der O₂-Ausheilprozedur an MBD-ZrO₂: Dargestellt sind die Auswirkungen verschiedener, thermischer Nachbehandlungen auf die *CET* und Leckstromdichten bei 1 V. (a) Dünne MBD-Schichten degenerieren bei Anwendung des 250°C Prozesses, weshalb die Temperatur auf 200°C vermindert werden musste. (b) Dickere Schichten mit bereits niedrigen Leckstromdichten konnten nicht weiter verbessert werden, verschlechtern sich aber ebenfalls bei zu hohen Temperaturen in O₂.

peratur dünner Schichten. Dies wird in Unterabschnitt 4.2.4 für Sr_xZr_(1-x)O_y noch deutlicher gezeigt. Somit ist der Ansatz die Dielektrika in einem Schritt zu kristallisieren und auszuheilen nicht realisierbar.

An dieser Stelle soll ein weiteres Mal auf den Vergleich der drei Ansätze zur Herstellung von ZrO₂ mit MBD in Unterabschnitt 4.1.1 zurückgeblickt werden. In Abbildung 4.16 (a) ist die Abbildung 4.6 wieder aufgegriffen und durch die Daten einer ausgeheilten MBD-Probe ergänzt worden. Durch die nachträgliche thermische Behandlung in einer Sauerstoffatmosphäre wurden die Leckstromdichten auf ein Niveau gesenkt, welches nur die besten Kondensatoren der Probe erreichten, die mit simultaner Injektion von molekularen Sauerstoff gewachsen wurde. Wenn man die Diskussionen über Sauerstofffehlstellen als mögliche Ursache für erhöhte Leckströme (Robertson 2006, Lucovsky et al. 2005) mit in Betracht zieht, dann führt dies zu der begründeten Vermutung, dass sowohl das zur Verfügung stellen von O₂ während des Wachstums als auch ein nachträgliches Ausheilen in O₂ diese Fehlstellen absättigt. Jedoch zeigte die nachträglich Behandlung eine höhere Effizienz, da die Variation der Leckstromkurven über die Probe bei unwesentlich veränderter Ausbeute (52%) deutlich geringer ausfällt. Folglich ist, wie bereits oben erwähnt, die Injektion von O₂ während des Wachstums obsolet und das Wachstum ohne gleichzeitiger Injektion mit nachträglichem Ausheilen die zu empfehlende Variante.

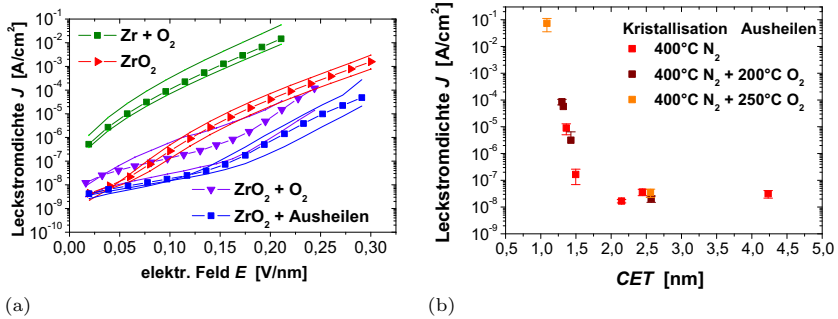


Abbildung 4.16: O_2 -Ausheilen von MBD- ZrO_2 : (a) Die Leckstromkurven unbehandelter Proben aus Abbildung 4.6 wurden wieder aufgegriffen und durch die Daten einer ausgeheilten Probe ergänzt. Durch die nachträgliche thermische Behandlung konnten die Leckströme stark verbessert werden. (b) Im Leckstromdichte- CET -Diagramm zeigte das Ausheilen kristallisierter Proben (braune und orange Datenpunkte) keine Wirkung.

Durch die Anwendung des Ausheilens auf kristallisierte MBD- ZrO_2 Proben konnte keine Verbesserung erzielt werden (siehe Abbildung 4.16 (b)). Unabhängig von der Temperatur des Ausheilprozesses fügen sich die Datenpunkte in den selben Trend wie die der ausschließlich kristallisierten Proben.

4.1.5 Die Unterscheidung der tetragonalen von der kubischen Phase des ZrO_2 mit einer Labor-Röntgenquelle

Dieser Unterabschnitt dient der Klärung der Fragen, welche kristallinen Phasen in gesputtertem bzw. MBD- ZrO_2 vorhanden und ob diese getrennt bestimmbar sind. Hierfür wurden ausgedehnte GID-Messungen durchgeführt und deren Spektren mit dem Analyseprogramm *MAUD* von Lucca Lutterotti simuliert. Dieses Programm ist online frei zugänglich (Lutterotti 2011) und nutzt die Rietveld-Methode (Lutterotti und Scardi 1990, Rietveld 1967) um die Gitterkonstanten, die Größe der Kristallite und die Anteile der vorgegebenen Phasen an das jeweilige Spektrum anzupassen. Im Unterabschnitt 2.1.2 wurden die zu erwartenden Spektren der einzelnen Phasen bereits vorgestellt und gezeigt, dass die monokline Phase aufgrund der zwei starken Peaks bei $2\theta = 28,2^\circ$ und $31,5^\circ$ sehr gut von der kubischen und tetragonalen zu unterscheiden ist. Die Proble-

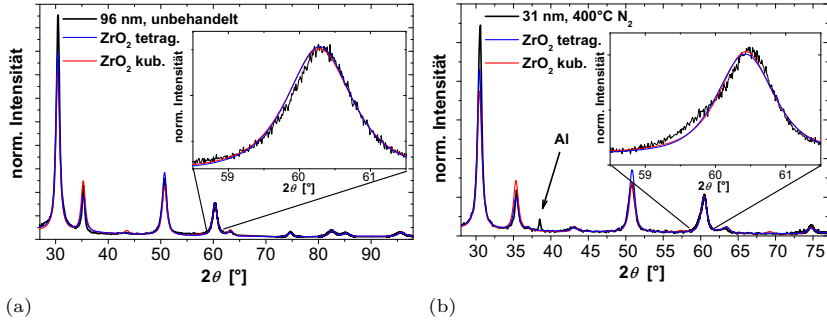


Abbildung 4.17: Experimentelle und simulierte GID-Spektren des MBD- ZrO_2 : An den Positionen $2\theta = 60^\circ$ und 74° wurde die Schrittweite des Detektors zur Erhöhung der Genauigkeit auf $0,01^\circ$ verringert. Die Spektren des (a) unbehandelten ZrO_2 (96 nm) und (b) kristallisierten ZrO_2 (31 nm) konnten sowohl unter der Annahme einer kubischen als auch einer tetragonalen Phase mit einer hohen Übereinstimmung simuliert werden.

matik besteht in der Trennung der kubischen von der tetragonalen Phase, da sich die Reflexe beider Phasen im 2θ -Spektrum in unmittelbarer Nähe befinden. Unterscheidbar sind sie an einer Aufspaltung der Peaks der tetragonalen Phase bei zum Beispiel $50,4^\circ$, 60° oder 74° . Jedoch ist einerseits die Aufspaltung im Bereich kleiner Winkel ($< 50^\circ$) gering und andererseits die Intensität der Reflexe im Bereich großer Winkel niedrig. Deshalb lag der Fokus auf den Peaks nahe 60° und 74° mit einer erwarteten Aufspaltung von jeweils $0,59^\circ$ und $1,8^\circ$ und möglichst dicken Proben mit einem starken Signal.

In Abbildung 4.17 sind die Analysen zu MBD- ZrO_2 zusammengefasst. Betrachtet man sowohl das Spektrum einer unbehandelten 96 nm dicken Schicht (a) als auch das einer bei $400^\circ C$ kristallisierten 31 nm dicken Probe (b) sind nur Einzelpeaks bei 60° und 74° erkennbar. Dies deutet stark auf kubisches ZrO_2 hin. Nach der Anpassung der Gitterkonstanten und der Kristallitgrößen mit *MAUD* stellt man fest, dass die simulierten Spektren das Experiment sehr gut beschreiben, unabhängig von der Wahl eines kubischen oder tetragonalen Gitters als Grundlage. Beide Ansätze liefern im Falle von unbehandelten Proben eine Kristallitgröße von ca. 13 nm. Jedoch musste die c-Achse des tetragonalen Gitters, um den Peakpositionen zu genügen, soweit gestaucht werden, dass das Gitter nahezu dem kubischen entspricht (siehe Tabelle 4.2). Ein ähnliches Verhalten ist für thermisch nachbehandeltes ZrO_2 (b) bei einer Kristallitgröße von 16 bis

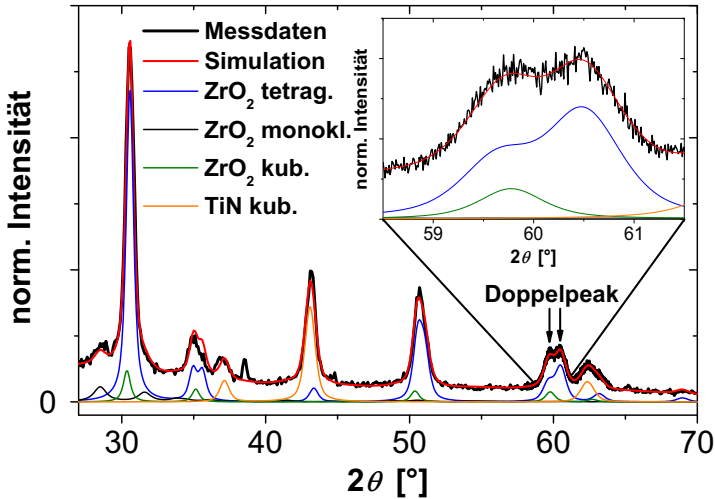


Abbildung 4.18: Experimentelles GID-Spektrum einer 14 nm dicken, gesputterten, kristallisierten ZrO_2 -Schicht inklusive der Simulation des gesamten Spektrums sowie der einzelnen Phasen: An der Position $2\theta = 60^\circ$ wurde die Schrittweite des Detektors zur Erhöhung der Genauigkeit auf $0,01^\circ$ verringert. Der Doppelpeak bei $2\theta = 60^\circ$ zeigt, dass eine ausgeprägte tetragonale Phase vorhanden sein muss.

18 nm zu beobachten. Demzufolge kristallisiert MBD- ZrO_2 in die kubische Phase.

Auf die Analyse von unbehandeltem gesputtertem ZrO_2 wurde verzichtet, da die kubischen bzw. tetragonalen Anteile keine auswertbaren Intensitäten der Peaks bei 74° lieferten und die 60° -Peaks von der monoklinen Phase stark überlagert wurden. Wählt man die Schichtdicke von kristallisierten Proben ausreichend dünn, dann ist der Anteil der monoklinen Phase gering genug, um eine Auswertung durchführen zu können. Hierfür wurde eine 14 nm dicke Schicht gewählt, deren Spektrum in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Bei 60° ist ein deutlicher Doppelpeak zu sehen, weshalb eine tetragonale Phase zwangsläufig anwesend sein muss. Ebenso kann der sehr kleine Peak bei $28,5^\circ$ nur der monoklinen Phase zugeordnet werden. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass durch das Hinzufügen eines kleinen Anteils an kubischen ZrO_2 der Doppelpeak bei 60° besser simuliert werden kann. Würde man diesen Peak allein durch tetragonales ZrO_2 simulieren, wäre der Hauptpeak in der Nähe von $30,2^\circ$ nicht mehr an der richtigen Position, verglichen zu den Messdaten. Die Beiträge der einzelnen Phasen sind in Abbildung 4.18 zusätzlich dargestellt und die sich aus der Simulation ergebenen

Tabelle 4.2: Gitterkonstanten und Kristallitgrößen von unbehandeltem MBD-ZrO₂ (96 nm) und bei 400°C kristallisiertem ZrO₂ (31 nm): Die durch das Programm *MAUD* mit Hilfe der Rietveld-Methode (Lutterotti 2011, Lutterotti und Scardi 1990) ermittelten Werte ergeben auch unter Annahme des tetragonalen Gitters nahezu kubische Parameter.

	a [Å]	c [Å]	Kristallitgröße [Å]
unbehandeltes ZrO ₂			
kubisch	5,091	5,091	132
tetragonal	5,086	5,099	134
ZrO ₂ nach 400°C			
kubisch	5,079	5,079	158
tetragonal	5,083	5,072	178

Tabelle 4.3: Gitterkonstanten und Kristallitgrößen von kristallisiertem, gesputtertem ZrO₂ (14 nm): Sie wurden mit Hilfe des Programms *MAUD* nach der Rietveld-Methode ermittelt (Lutterotti 2011, Lutterotti und Scardi 1990). Die monokline und die kubische Phase sind stark fehlerbehaftet.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Kristallitgröße [Å]	Volumenanteil [%]
ZrO ₂ kubisch	5,160	5,160	5,160	100	11
ZrO ₂ tetragonal	5,094	5,094	5,182	230	71
ZrO ₂ monoklin	4,978	5,654	5,339	280	18
TiN kubisch	4,232	4,232	4,232	190	

Parameter in Tabelle 4.3 aufgelistet. Verständlicherweise sind die Simulationsparameter der monoklinen und kubischen Phasen durch ihren geringen Anteil mit einem hohen Fehler behaftet. Dennoch lässt sich die Aussage treffen, dass die tetragonale Phase den Hauptanteil der Kristallgitters bildet.

4.1.6 Zusammenfassung ZrO_2

In diesem Unterabschnitt werden die Vor- und Nachteile der beiden betrachteten Arten zur Herstellung von ZrO_2 , Sputtern und MBD, und die wichtigsten Ergebnisse und Schlussfolgerungen zusammengefasst.

Es wurde am Beispiel von ZrO_2 gezeigt, dass mit der MBD Dünnschicht-Dielektrika hergestellt werden können. Es führten sowohl das Verdampfen des metallischen Zr unter der Zugabe von molekularem Sauerstoff als auch das Verdampfen des Oxides zum Erfolg. Metallisches Zr bietet durch das Aufschmelzen des Quellenmaterials eine bessere Kontrollierbarkeit der Wachstumsrate während des Prozesses, allerdings ist es mit drei gravierenden Nachteilen verbunden. Das sind deutlich höhere Leckströme, eine geringe Ausbeute an funktionierenden Kondensatorstrukturen und das Ausbilden einer Mischung aus monokliner und kubischer bzw. tetragonalen Phase während der Abscheidung, welche bei kristallisierten Schichten zu einer geringeren Dielektrizitätszahl im Vergleich zur reinen kubischen/tetragonalen Phase führen kann. Deshalb wurde trotz der schwierigeren Ratenkontrolle das Verdampfen eines oxidischen Targets als bevorzugte Methode gewählt. Die Abscheidung mit Hilfe des oxidischen Targets wurde in UHV und mit Zugabe von molekularem Sauerstoff getestet. Beide Varianten liefern gleichwertiges ZrO_2 bis auf leicht verbesserte Leckströme bei der O_2 -Unterstützung. Andererseits geschah die Absättigung von Sauerstofffehlstellen nur unzureichend, was zu einer starken Variation der Leckstromdichten führte. Ein Ausheilen in einer Sauerstoffatmosphäre nach der Abscheidung erwies sich als effektiver, wodurch die O_2 -Unterstützung während der Abscheidung obsolet wurde.

Als weitere Abscheidemethode, neben MBD, wurde das Sputtern eines ZrO_2 -Targets eingesetzt und die Eigenschaften der resultierenden Dielektrika verglichen. Die Schichten beider Methoden weisen ein Ausbilden kristalliner Phasen bei anwachsender Schichtdicke auf, wobei gesputtertes ZrO_2 einen höheren Grad an Kristallinität für Schichten gleicher Dicke besitzt (Abbildung 4.19) bzw. die teilweise Kristallisation bei geringerer Schichtdicke einsetzt. Dies wird bedingt durch die höhere Energie der Teilchen, die während einer Sputter-Deposition am Substrat auftreffenden (vgl. Abschnitt 2.2). Dadurch erhöht sich die Diffusionslänge an der Oberfläche sowie die Wahrscheinlichkeit des Findens einer richtigen Gitterposition. Ebenfalls verschieden sind die Arten der kristallinen Phasen. Während MBD- ZrO_2 selbst bis 96 nm ausschließlich kubisches ZrO_2 zeigt, bildet sich in gesputtertem ZrO_2 eine Mischung aus kubischen/tetragonalem und

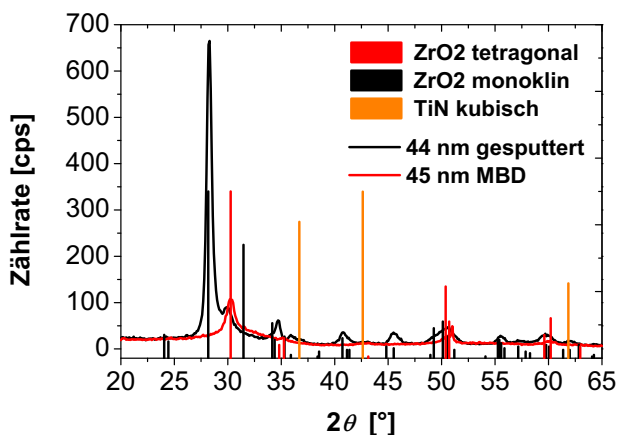


Abbildung 4.19: GID-Spektren von gesputtertem und MBD-ZrO₂, jeweils direkt nach der Abscheidung: MBD-ZrO₂ bildet ausschließlich eine kubische/tetragonale Phase, während gesputtertes ZrO₂ eine Mischung von monokliner und kubischer/tetragonaler aufweist. Zusätzlich ist die Kristallinität in gesputtertem ZrO₂ höher. Die vertikalen Linien stehen für die, laut PDF (2011) erwarteten Reflexe.

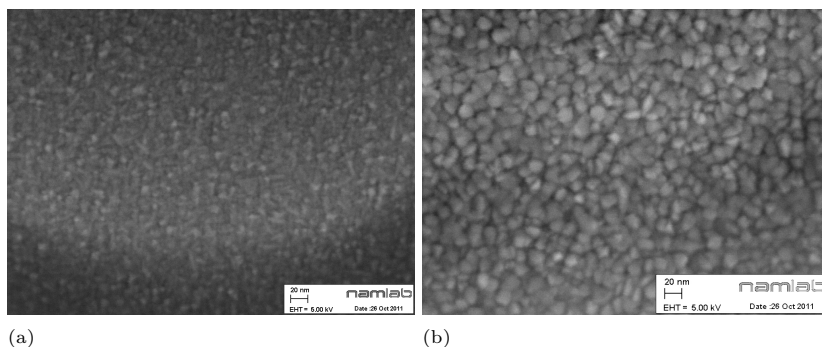


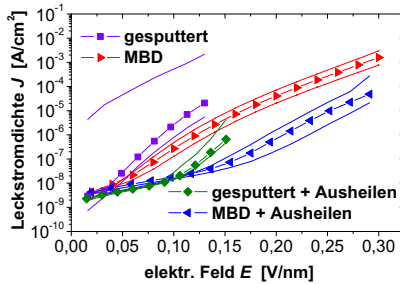
Abbildung 4.20: REM-Oberflächenaufnahmen von (a) MBD-ZrO₂ (36 nm Schichtdicke) und (b) gesputtertem ZrO₂ (32 nm Schichtdicke) : Die Bilder wurden so bearbeitet, dass die Dimensionen gleich groß sind. Die Kristallitgröße der gesputterten Schichten ist wesentlich größer als die des MBD-ZrO₂.

monoklinen aus, deren Verhältnis sich mit wachsender Schichtdicke zugunsten der monoklinen Phase verschiebt. Der Grund für die Verschiebung der Anteile in gesputterten Schichten sind die geringere Oberflächenenergie der tetragonalen Phase und die niedrigere Gesamtenergie der monoklinen im Volumen (Pitcher et al. (2005), Navrotsky (2005)). Dadurch wird in dünnen Schichten, sprich erhöhtes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, die tetragonale und in dicken Schichten, geringes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, die monokline Phase begünstigt. Folglich stellt sich die Frage, warum MBD- ZrO_2 kein ähnliches Verhalten zeigt. Die Lösung liegt in der Größe der Körner. Die REM-Bilder der Oberflächen von gesputtertem und MBD- ZrO_2 in Abbildung 4.20 zeigen einen deutlichen Unterschied in der Korngröße. Nimmt man an, dass die Größe der Körner auch der Größe der Kristallite entspricht, dann sind diese in MBD- ZrO_2 kleiner, das heißt die Oberfläche der Körner im Verhältnis zum Volumen ist größer und dementsprechend die monokline Phase in MBD- ZrO_2 benachteiligt. Die vollständige Auskristallisation des ZrO_2 wird bei einer Temperatur von 350°C erreicht. Auch hier verhalten sich die Schichten bezüglich der Phasen analog zu den unbehandelten Schichten. MBD- ZrO_2 kristallisiert unabhängig von der Schichtdicke in die kubische Phase, während bei gesputtertem ZrO_2 eine Mischung aus monokliner und tetragonaler Phase mit einem geringen kubischen Anteil vorhanden ist, wobei der Anteil der monoklinen Phase mit der Schichtdicke wächst. Dieses Verhalten führt generell für unbehandelte und kristallisierte Schichten zu einer dickenabhängigen Dielektrizitätszahl des gesputterten ZrO_2 , während die des MBD- ZrO_2 konstant ist. Dementsprechend kristallisiert gesputertes ZrO_2 unkontrolliert.

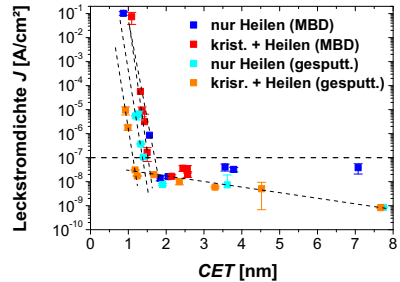
Die Leckstromdichten der Dielektrika beider Methoden wurden durch eine nachträgliche thermische Behandlung in O_2 deutlich verbessert. Im Vergleich dünner Schichten mit 10 bis 12 nm Dicke streuen die Leckstromdichten des gesputterten ZrO_2 direkt nach der Abscheidung sehr stark über 3 Größenordnungen (siehe Abbildung 4.21 (a)), können aber durch den Ausheilprozess für kleine elektrische Felder bis 0.1 V/nm bis knapp unter die der ausgeheilten MBD-Schichten gesenkt und die Streuung enorm verringert werden. Insgesamt sind die Leckströme der gesputterten Schichten in dickeren Schichten (größere CET), die sowohl nur ausgeheilt als auch kristallisiert und ausgeheilt sind, bei 1 V Biasspannung niedriger als die der MBD (siehe Abbildung 4.21 (b)). Reduziert man den CET stark, zeigt sich, dass die kleinsten Werte für Schichten, die dem DRAM-Limit genügen, mit gesputtertem ZrO_2 erreicht werden können. Das Entstehen der Mischphasen hat hier keinen negativen Einfluss, da sich in dünnen Schichten die monokline Phase mit niedriger Dielektrizitätszahl nicht ausbildet. In Tabelle 4.4 sind die wichtigsten Eigenschaften zum hergestellten ZrO_2 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Eigenschaften von ZrO_2 nach dem Ausheilen bzw. nach der Kristallisation mit anschließendem Ausheilen: Die Dielektrizitätszahlen ϵ_r wurden aus Schichtdickenserien ermittelt. *Phasen* beschreibt die auftretenden Kristallstrukturen. Mit *Ausbeute* wird der Anteil an funktionsfähigen Kondensatorstrukturen angegeben. Die minimale *CET* steht für die dünnsten Schichten, die dem DRAM-Leckstromlimit von $1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ genügen. Hierbei steht *gemessen* für tatsächlich gemessene Werte und *interpoliert* für Werte, die aus Abbildung 4.21 (b) ermittelt wurden.

	gesputtertes ZrO_2		MBD- ZrO_2	
	ausgeheilt	kristallisiert	ausgeheilt	kristallisiert
ϵ_r	24,2 bis 20,7	29,6 bis 20,5	$21,9 \pm 0,6$	$29,5 \pm 0,6$
Phasen	amorph + monoklin + tetragonal/kubisch	monoklin + tetragonal + kubisch	amorph (<30 nm), kubisch	kubisch
Ausbeute	83 %	100 %	58 %	70 %
min. <i>CET</i> im DRAM-Limit				
(gemessen)	1,4 nm	1,2 nm	1,8 nm	2,1 nm
(interpoliert)	1,4 nm	1,1 nm	1,7 nm	1,5 nm



(a)



(b)

Abbildung 4.21: Vergleich der Leckstromdaten von gesputtertem und MBD- ZrO_2 : (a) Feldabhängige Leckstromkurven der Mediankondensatoren inklusive der Streuung (wie in Abbildung 4.6 eingeführt). Die Proben wurden direkt nach der Abscheidung bzw. nach dem Ausheilen gemessen. Für niedrige Felder bis 0,1 V/nm sind ausgeheilte MBD- und ausgeheilte, gesputterte ZrO_2 Schichten bezüglich der Leckstromdichte gleichwertig. (b) Vergleich der Methoden mit Bezug auf Leckstromdichte und *CET* bei 1 V. Die gestrichelten Hilfslinien dienen der Visualisierung der Trends. Die besten Ergebnisse wurden mit kristallisierten, gesputterten Schichten erzielt.

4.2 Strontiumzirkonat $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$

Nachdem gezeigt wurde, dass MBD zur Herstellung von Oxiden mit hoher Dielektrizitätszahl anwendbar ist und im Vergleich zur Sputterdeposition ähnliche Ergebnisse liefert, sowie die ZrO_2 -Prozesse in der MBD- und der Sputter-Anlage beherrscht werden, wurde zur Herstellung von $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ übergegangen. Dies erfolgte ebenfalls mittels MBD und Sputtern.

4.2.1 Herstellung von $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ mittels Molekularstrahl-Deposition unter Verwendung von Ko-Verdampfung

Das $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ wurde, wie im Abschnitt 3.2.1 detailliert besprochen, durch gleichzeitiges Verdampfen von SrO und ZrO_2 auf den Substraten abgeschieden. Die elektrische Auswertung der ersten Schichten ist in Abbildung 4.22 zusammengefasst. Die auftretenden Leckstromdichten sind um etwa eine halbe Größenordnung schlechter als die des unbehandelten MBD- ZrO_2 mit vergleichbaren CET-Werten. Dennoch liegen sie nah am Leckstromlimit eines DRAM-Dielektrikums, sodass die Möglichkeit besteht sie durch einen passenden Ausheilschritt unter das Limit zu senken. Betrachtet man jedoch die Kapazitätsmessungen zeigt sich eine unerwartet niedrige Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 9$ (siehe Abbildung 4.26), die weit unter der des amorphen ZrO_2 liegt. Auch durch eine Variation des Verhältnisses von SrO zu ZrO_2 ändert sich die Dielektrizitätszahl nur unwesentlich im Bereich von ungefähr 6 bis 9 (siehe Abbildung 4.22 (b)). Dementsprechend ist die niedrigste erreichte $\text{CET} = 4,8 \text{ nm}$, dessen zugehörige Schicht mit einer Leckstromdichte von $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ nur geringfügig über dem DRAM-Limit liegt. Um die Ursache der niedrigen Dielektrizitätszahl zu ergründen, wurden TEM-Aufnahmen zur Untersuchung des Schichtaufbaus des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ angefertigt (siehe Abbildung 4.23 (a)). Zwei wesentliche Unterschiede zu ZrO_2 treten auf. Dies sind zum einen ein säulenförmiges Wachstum mit entsprechend höherer Rauigkeit und zum anderen die Anwesenheit einer partiellen Zwischenschicht zwischen dem TiN und dem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$. Da die Zwischenschicht hell abgebildet ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um ein leichteres Material handelt (vgl. Abschnitt 3.5.2). Um die Vermutung zu prüfen, wurde mit EELS eine Elementanalyse an der Schicht vorgenommen. Unter anderem wurde so eine räumliche Verteilung des Kohlenstoffs in den Schichten bestimmt. Sie ist in Abbildung 4.23 (b) und (c) blau eingefärbt und der TEM-

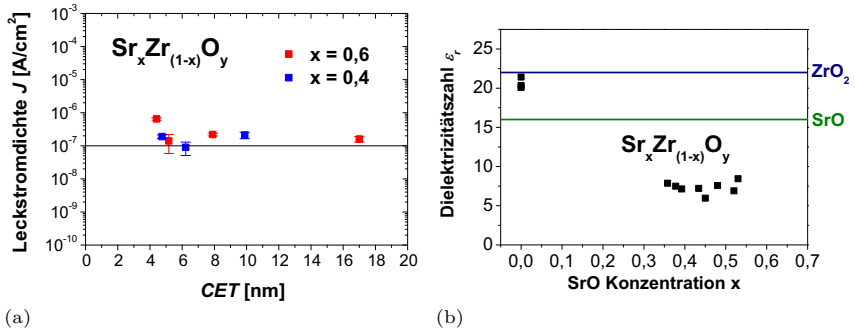


Abbildung 4.22: Elektrische Daten der ersten, unbehandelten MBD-SrZrO₃-Schichten mit Kohlenstoffkontamination: (a) Die Leckstromdichten bei 1 V liegen für verschiedene Stöchiometrien und CET dicht am DRAM-Limit (schwarze horizontale Gerade). (b) Die Dielektrizitätszahl sinkt durch die Beimischung von SrO stark ab und bleibt unter Variation der Konzentration unverändert. Die Dielektrizitätszahlen (Zhao et al. 2005, Robertson 2004) des amorphen ZrO₂ und SrO sind als blaue und grüne Geraden eingezeichnet. Die Stöchiometrie wurde mit Hilfe von RFA-Untersuchungen durch Matthias Honal von der Siemens CT München bestimmt.

Aufnahme überlagert worden. Es stellte sich heraus, dass er besonders in der Zwischenschicht konzentriert ist (siehe Teilbild (b)). Man könnte an dieser Stelle mutmaßen, dass eventuell eine verunreinigte Substratoberfläche vorliegt. Jedoch kann dies ausgeschlossen werden, da zum einen größte Sorgfalt während der Substratpräparation in der gereinigten Atmosphäre eines Reinraums angewendet wurde und zum anderen Bruchstücke ein und desselben Substrat-Wafers auch für ZrO₂-Proben verwendet wurden, an denen keine Zwischenschicht nachgewiesen wurde (siehe Teilbild (d)). Zusätzlich wurde an Stellen ohne Zwischenschicht eine Kohlenstoffkontamination in der gesamten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schicht detektiert (siehe Teilbild (c)). Gemeinsam mit dem Fakt der Abwesenheit von Kohlenstoff in MBD-ZrO₂ (Abbildung 4.23 (d)) führt dies zu der Annahme, dass die Kontamination von der SrO-Quelle herrührt. Nach der Lokalisierung der Ursache der Kohlenstoffkontamination wurde der Tiegel der SrO-Quelle, bestehend aus glasartigem Kohlenstoff, durch einen ZrO₂-Tiegel ersetzt und mit neuem SrO-Granulat befüllt. Anhand von EELS-Messungen an Schichten, die nach der Änderung der Konfiguration gewachsen wurden, konnte keine Kohlenstoffkontamination nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.24). Anstelle der säulenförmigen Struktur liegt nun eine homogene Schicht vor, welche eine, selbst in einem TEM-Bild sichtbare, niedrigere Rauigkeit besitzt. Ebenso ist die partielle Zwi-

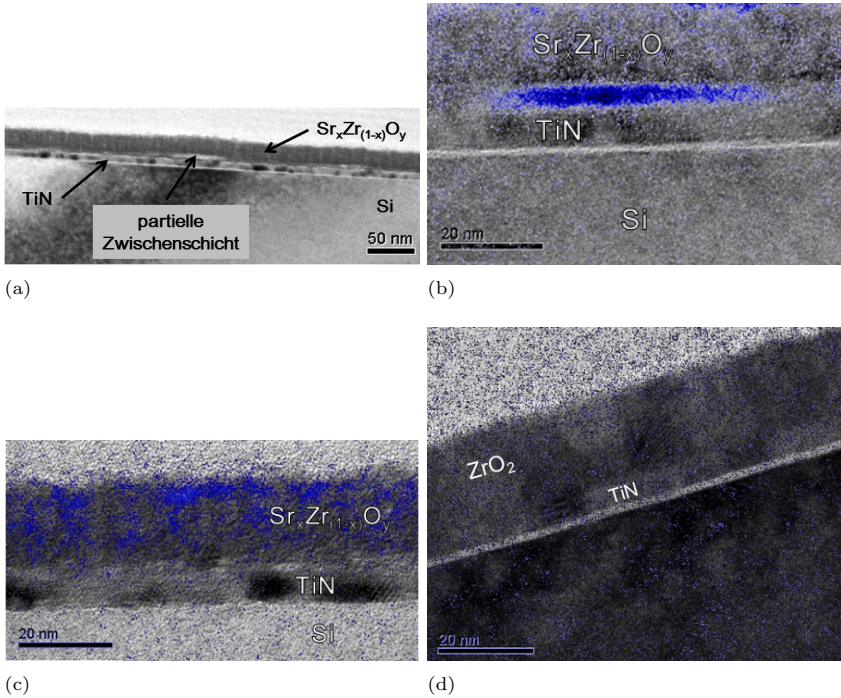


Abbildung 4.23: Untersuchung der Kohlenstoff-Kontamination von unbehandelten MBD- SrZrO_3 -Schichten mittels TEM-Aufnahmen und EELS (aufgenommen von Lutz Hillman, Qimonda Dresden): (a) Das Übersichtsbild zeigt eine säulenförmige Struktur des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ mit einer partiellen Zwischenschicht. (b) EELS-Messung an einer Stelle mit Zwischenschicht: Das Kohlenstoffsignal ist blau eingefärbt. In der Zwischenschicht ist ein erhöhter Kohlenstoffanteil vorhanden. (c) EELS-Messung an einer Stelle ohne Zwischenschicht: In der gesamten Schicht befindet sich eine Kohlenstoffkontamination. (d) In unbehandeltem MBD- ZrO_2 ist keine Kohlenstoffkontamination nachzuweisen.

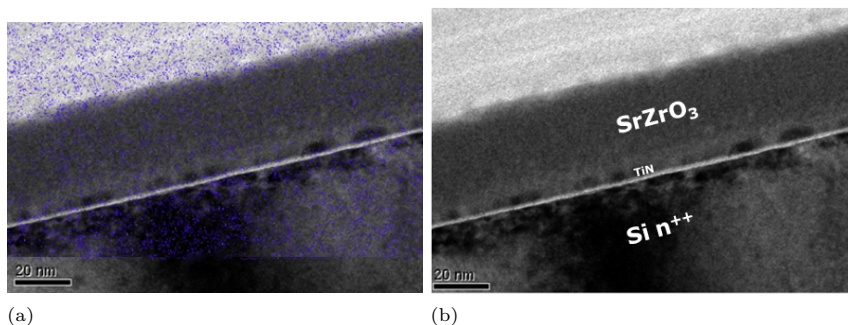


Abbildung 4.24: TEM-Aufnahmen von unbehandelten, kohlenstofffreien MBD- SrZrO_3 -Schichten nach dem Ersetzen des Tiegels aus glasartigem Kohlenstoff durch einen ZrO_2 -Tiegel (aufgenommen von Lutz Hillman, Infineon Dresden): (a) Das blau dargestellte Kohlenstoffsignal der EELS-Messungen gibt ausschließlich das Rauschen wieder. Es ist keine Kontamination vorhanden. (b) Die Schicht ist homogen. Es ist keine Zwischenschicht erkennbar.

schenschicht nicht mehr vorhanden. In diesen neuen Schichten sind im Vergleich zu ZrO_2 keine Anzeichen von Nanokristalliten festzustellen. GID-Messungen bestätigen ebenfalls den amorphen Charakter. Die in Abbildung 4.25 gezeigten Spektren weisen lediglich einen amorphen Halo (vgl. Unterabschnitt 2.1.2 und Kasai und Kakudo (2005)) in der Nähe des zu erwartenden Hauptpeaks auf. Es ist keine klare kristalline Phase unabhängig von der Schichtdicke auszumachen, während an MBD- ZrO_2 -Schichten mit einer Dicke von 45 nm deutliche Peaks des kubischen Gitters feststellbar sind (vgl. Abbildung 4.4).

In Abbildung 4.26 sind die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung von unbehandeltem MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ sowohl mit als auch ohne einer Kohlenstoffkontamination dargestellt. Durch die Beseitigung der Kohlenstoffquelle konnte die Dielektrizitätszahl des amorphen SrZrO_3 deutlich von 9 auf 18 erhöht werden und liegt somit deutlich näher an den in der Literatur für amorphes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ berichteten Werten von 22 bis 27, welche durch Abscheiden mittels metallorganischer Zersetzung (engl. „metal organic decomposition“, MOD) (Chen et al. 2003), gepulste Laserablation (PLD) (Lu et al. 2003) und „Sol-Gel“-Verfahren (Ling et al. 2002) erreicht wurden. Der negative Einfluss des Kohlenstoffs wird nachvollziehbar, wenn man den Blick dem Forschungsgebiet der Dielektrika mit niedriger Dielektrizitätszahl, den sogenannten „low-k“, zuwendet. Diese Materialien werden in der Halbleiterindustrie zur Isolierung der einzelnen Bauteile zu ihren Nachbarbauteilen sowie deren leitenden Verbindun-

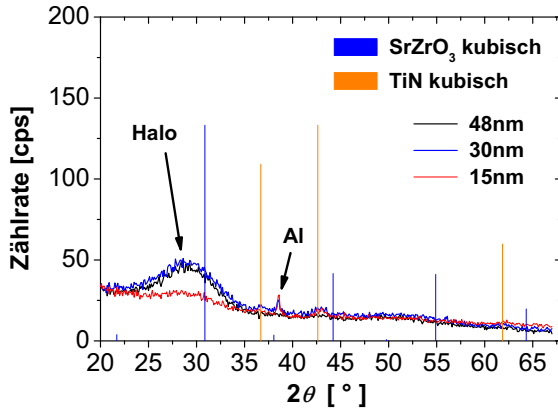
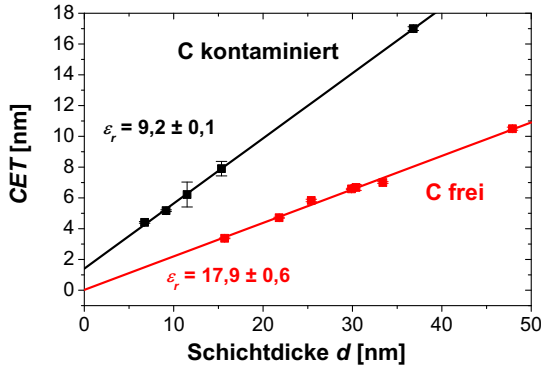


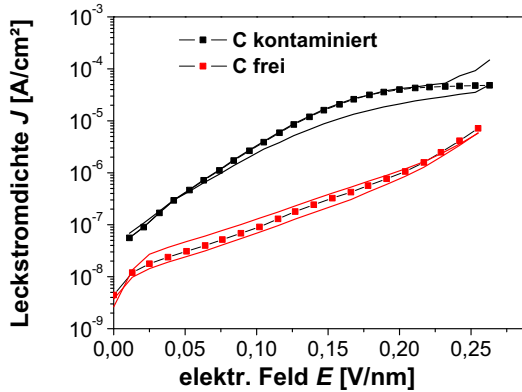
Abbildung 4.25: GID-Messungen an unbehandeltem, kohlenstofffreiem MBD-SrZrO₃ zeigen unabhängig von der Schichtdicke ausschließlich einen amorphen Halo. Der Peak bei $2\theta = 38,6^\circ$ rührt von der Al-Deckelektrode her. Die vertikalen Linien zeigen die erwarteten Positionen der Reflexe von SrZrO₃ (blau) und TiN (orange).

gen eingesetzt. Das Standardmaterial war bisher SiO₂ bzw. unstöchiometrisches SiO_x (Yang et al. 2003, Homma 1998), aber auch hier treten, getrieben durch Moore's Law und die Verkleinerung der Dimensionen, ungewollte Effekte und Limitationen auf. Unter anderem sind das parasitäre Kapazitäten, welche die Schaltzeiten limitieren und so zum Beispiel die Taktfrequenzen von Prozessoren begrenzen (Bohr 1995, Havemann et al. 1998). Demzufolge wird nach einem Dielektrikum mit einer Dielektrizitätszahl kleiner als der des SiO₂ geforscht, um diese Kapazitäten zu reduzieren. Einer der Ansätze die Dielektrizitätszahl zu senken, ist eine Dotierung des SiO₂ mit Kohlenstoff (Grill und Patel 2001, Yang et al. 2003). Deshalb ist es verständlich, dass eine Kohlenstoffkontamination im SrZrO₃ eine ungewollte Absenkung der Dielektrizitätszahl herbeiführt.

Des Weiteren ist aus den Kapazitätsmessungen abzulesen, dass auf Grund der linearen Abhängigkeit der CET von der Schichtdicke die Dielektrizitätszahl konstant ist. Dies entspricht den Erwartungen, die man an ein Material stellt, welches unabhängig von der Schichtdicke amorph ist. Der Schnittpunkt der Geraden mit der CET -Achse ist $(0,3 \pm 2,3) \text{ \AA}$. Das bedeutet es gibt auch hier analog zum ZrO₂ keinen Hinweis auf eine Zwischenschicht zwischen Bodenelektrode und Dielektrikum. Der Vergleich der Leckstromkurven einer kontaminierten, 19 nm dicken und einer kontaminationsfreien, 16 nm dicken Probe zeigt zusätzlich eine Verbesserung des Leckstromverhaltens durch das Entfernen des Kohlenstoffs



(a)



(b)

Abbildung 4.26: Auswirkung einer Kohlenstoffkontamination auf die elektrischen Eigenschaften von MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$: (a) Die Kapazitätsmessungen an amorphen Dickenserien und daraus folgenden CET -Ermittlungen zeigen eine Erhöhung der Dielektrizitätszahl durch das Entfernen der Kohlenstoffkontamination. (b) Die feldabhängige Leckstromdichte der amorphen, kohlenstofffreien Schicht ist niedriger als die der amorphen, kontaminierten. Die kontaminierte Schicht ist 19 nm und die kohlenstofffreie 16 nm dick. Ähnlich wie schon weiter vorn gezeigt, gehören die Kurven mit Symbolen zu einem Kondensator, der dem Median entspricht und die durchgezogenen zu denen mit der größten bzw. niedrigsten Leckstromdichte.

(siehe Abbildung 4.26 (b)). So wurde mit amorphen MBD- SrZrO_3 eine minimale CET von 3,4 nm bei einer Leckstromdichte von $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ erreicht. Die Stöchiometrie der kohlenstofffreien $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Serien wurde mittels RFA auf $x = (0,460 \pm 0,022)$ bestimmt. Diese merkliche Variation zeigt einerseits, dass die Dielektrizitätszahl ungeachtet der Veränderung der Stöchiometrie in diesem Bereich konstant bleibt. Andererseits wird deutlich, dass trotz der hohen Anstrengungen, die unternommen wurden die Abscheideraten der einzelnen Quellen konstant zu halten, die Einstellung einer konkreten Stöchiometrie sehr schwierig ist. Eine mögliche Ursache ist das sukzessive Entleeren der SrO -Quelle. Jedoch wird dies durch RFA-Messungen jeder Schichtdickenserie überwacht und korrigiert. Die Hauptursache der Schwankungen wird auf die starke Kraterbildung im ZrO_2 -Target und dementsprechend veränderter Abstrahlcharakteristik, sprich einer erhöhten Diskrepanz zwischen der abgeschiedenen und durch den Schwingquarz gemessenen Schichtdicke mit fortschreitender Verwendung, zurückgeführt.

4.2.2 Herstellung von $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ mittels Kathodenzerstäubung

Da es unter Verwendung der MBD Schwierigkeiten gab die Stöchiometrie konstant zu halten, wurde zur Abscheidung von SrZrO_3 -Schichten durch Sputtern mit einem stöchiometrischen SrZrO_3 -Target begonnen. Es wird gezeigt werden, dass die so hergestellten Schichten bezüglich des Sr-Anteils nahezu stöchiometrisch sind. Um die Eigenschaften unter Variation der Stöchiometrie zu untersuchen, wurde zusätzlich das simultane Sputtern eines ZrO_2 - und Sr-Targets durchgeführt. Die experimentellen Details zu diesem etwas aufwendigeren Prozess sind im Unterabschnitt *Ko-Sputtern eines metallischen Sr-Targets und eines oxidischen ZrO_2 -Targets* erläutert.

Sputtern eines stöchiometrischen SrZrO_3 -Targets

TEM-Aufnahmen von gesputtertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ zeigen homogene Schichten ohne Anzeichen einer Zwischenschicht an der Grenzfläche von TiN zu $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ oder von Nanokristalliten im $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ (siehe Abbildung 4.27 (a) inklusive Vergrößerung). Dementsprechend zeigen die GID-Messung in Abbildung 4.27 (b), abgesehen von den TiN -Reflexen der Bodenelektrode, ausschließlich einen amorphen Halo in der Nähe von $2\theta = 30^\circ$. Im Vergleich dazu konnte an PVD-

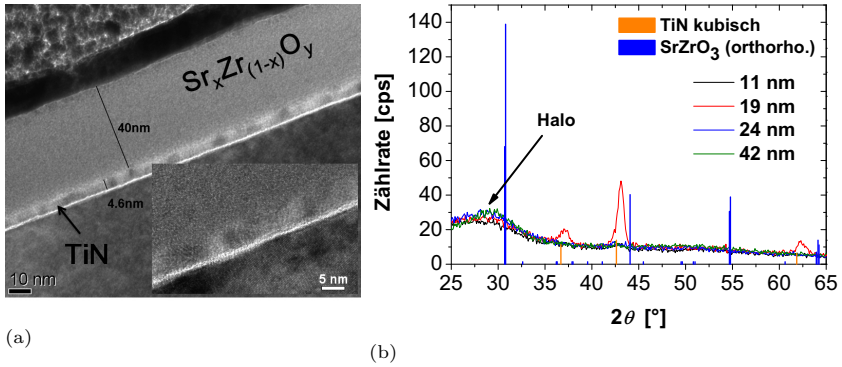


Abbildung 4.27: Unbehandeltes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$, welches von einem stöchiometrischen SrZrO_3 -Target gesputtert wurde: (a) TEM-Übersichtsaufnahme mit HR-TEM-Vergrößerung der Grenzfläche zwischen TiN und $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ (aufgenommen von Lutz Wilde, Fraunhofer CNT). Die Schicht ist homogen und es ist keine Zwischenschicht vorhanden. (b) Die GID-Messungen an Schichten verschiedener Dicke geben keine Hinweise auf eine Kristallinität. Die vertikalen Linien zeigen die erwarteten Positionen der Reflexe von SrZrO_3 (blau) und TiN (orange).

ZrO_2 schon bei einer Dicke von 14 nm eine kristalline Phase nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 4.8). Folglich sind die SrZrO_3 -Schichten nach der Abscheidung unabhängig von der Schichtdicke amorph, weshalb mit MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ übereinstimmend eine schichtdickenunabhängige Dielektrizitätszahl zu erwarten ist. Diese Vermutung wird durch die in Abbildung 4.28 (a) gezeigten Kapazitätsmessungen des unbehandelten, gesputterten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ bestätigt. Die Abhängigkeit der CET von der Schichtdicke ist linear, demnach ist die Dielektrizitätszahl konstant und beträgt 18,5. Sie ist nahezu identisch zum $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$, welches durch MBD gewachsen wurde. Der Schnittpunkt der Geraden mit der CET -Achse ist $(1,6 \pm 1,9) \text{ \AA}$. Da dieser Wert innerhalb der Fehlergrenzen liegt und die TEM-Aufnahmen ebenfalls keine Zwischenschicht zeigten, ist mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit keine vorhanden. Folglich liefern MBD und Sputterdeposition amorphe $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schichten mit weitgehend identischen dielektrischen Eigenschaften. Die Leckstromdichten der gesputterten, unbehandelten Schichten (siehe Abbildung 4.28 (b)) liegen für $CET > 4 \text{ nm}$ im Größenordnungsbereich von 10^{-9} A/cm^2 und somit eine Größenordnung niedriger als die MBD-Schichten. Die minimale, erreichte CET bei gleichzeitiger Erfüllung des DRAM-Limits beträgt 2,4 nm mit einer Leckstromdichte von $2 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$. Die Stöchiometrie der abgeschiedenen $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schichten unter Verwen-

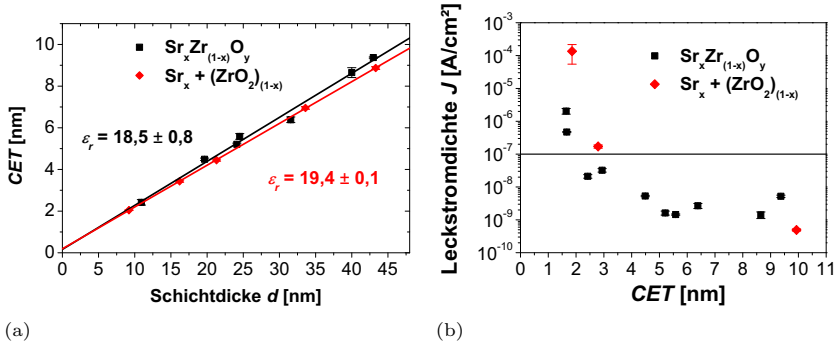


Abbildung 4.28: Elektrische Charakterisierung des unbehandelten, amorphen $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$, gesputtert sowohl von einem stöchiometrischen SrZrO_3 -Target (schwarz) als auch simultan von einem ZrO_2 - und Sr-Target (rot): (a) Aus der linearen Abhängigkeit des CET von der physikalischen Dicke der Dielektrika wurde die Dielektrizitätszahl ermittelt. Sie ist unabhängig von der verwendeten Methode $\epsilon_r \approx 19$. (b) Die Leckstromdichten bei 1 V sind für verschiedene CET aufgetragen. Im Bereich dünner Schichten bzw. niedriger CET -Werte weist $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ eine höhere Leckstromdichte als $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ auf.

ung eines stöchiometrischen Target beträgt $x = 0,488 \pm 0,010$. Somit wird auf den Proben nahezu die Stöchiometrie des Targets reproduziert und die Variation des Sr-Anteils ist um einen Faktor von etwas mehr als zwei geringer als die der MBD-Proben. Um die Eigenschaften des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ in Abhängigkeit von der Stöchiometrie zu untersuchen, wurde zu einem simultanen Sputtern eines ZrO_2 - und Sr-Targets übergegangen.

Ko-Sputtern eines metallischen Sr-Targets und eines oxidischen ZrO_2 -Targets

Die Gründe, die zur Wahl dieser beiden Targets für die Variation der Stöchiometrie führten, wurden bereits im Abschnitt 3.2.2 genannt und werden hier nicht weiter erläutert. Es soll nur noch einmal daran erinnert werden, dass die Sr-Rate sehr hoch ist und folglich bei ständig geöffneter ZrO_2 -Quelle die Sr-Quelle zeitweise geschlossen werden muss, um deren Rate künstlich zu senken. Durch das Verhältnis der Dauer, die der Shutter geöffnet ist, zur Dauer des geschlossenen Zustands wurde die Stöchiometrie eingestellt. Ihre Verifizierung wurde mittels RFA vorgenommen. Die Zeit, während der Shutter geöffnet ist,

wurde konstant gehalten, um ganzzahlige Rotationen des Substrathalters zu ermöglichen und den Einfluss eventueller Shuttertransienten zu minimieren (siehe Abschnitt 3.2.2). Demzufolge hängt die Anzahl der deponierten Sr-Atome normiert auf die gesamte Abscheidezeit, sozusagen die effektive Sr-Rate Sr_{eff} , von der Dauer ab, die der Sr-Shutter geschlossen ist. Je länger der Shutter geschlossen bleibt, desto kleiner ist Sr_{eff} . Setzt man konstante Abscheideraten Sr_{offen} und Zr bei geöffneten Quellschuttern voraus, dann berechnet sich die Stöchiometrie des $Sr_x + (ZrO_2)_{(1-x)}$ zu

$$x = \frac{Sr_{eff}}{Zr + Sr_{eff}}. \quad (4.1)$$

Nach den vorherigen Überlegungen kann Sr_{eff} aus den Zeiten des geöffneten Shutters t_o und des geschlossenen Shutters t_g mit der Näherung einer instantanen Bewegung des Shutters berechnet werden:

$$Sr_{eff} = Sr_{offen} \frac{t_o}{t_o + t_g}. \quad (4.2)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 4.2 in die Gleichung 4.1 erhält man als Sr-Anteil x :

$$x(t_g) = \frac{1}{\frac{Zr}{Sr_{offen}} \left(1 + \frac{t_g}{t_o}\right) + 1}. \quad (4.3)$$

Da die Zeit, während der Shutter geöffnet ist, $t_o = 4$ konstant gehalten wurde, ist der einzige unbekannte Parameter das Verhältnis der Raten Zr/Sr_{offen} . In Abbildung 4.29 (a) ist der Sr-Gehalt x der hergestellten Proben in Abhängigkeit von t_g dargestellt (blaue Datenpunkte). Die grüne Kurve gibt die Gleichung 4.3 mit $t_o = 4$ s und $Zr/Sr_{offen} = 0,32$ als Fitparameter wieder. Dies ist konsistent mit der in Abschnitt 3.2.2 getätigten Angabe einer um den Faktor 3 höheren Sr-Rate im Vergleich zur ZrO_2 -Rate. Jedoch beschreibt sie den Trend der Messwerte nur näherungsweise. Wird der Sr-Shutter für eine längere Zeit geschlossen gehalten ist der gemessene Sr-Anteil größer als erwartet, während sich für kurze Shutterzeiten ein geringerer Anteil andeutet. Die Ursache hierfür offenbart sich, wenn man Sr_{offen} in Abhängigkeit von t_g darstellt (siehe Abbildung 4.29 (b)). Die Rate Sr_{offen} wächst, je länger der Shutter geschlossen bleibt. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich durch Schließen des Shutters der Druck lokal am Target erhöht. Dies ist verständlich, da der Einlass der Sputtergase direkt am Target innerhalb des Kamins angebracht ist. Durch die erhöhte Anzahl von Ar-Ionen steigt die Sputter-Rate an und demzufolge stehen mehr Sr-Atome zur Verfügung. Nach dem Öffnen des Shutters ist dies ebenso bis sich der Druck am Target dem der Kammer wieder angeglichen hat. Folglich ist für

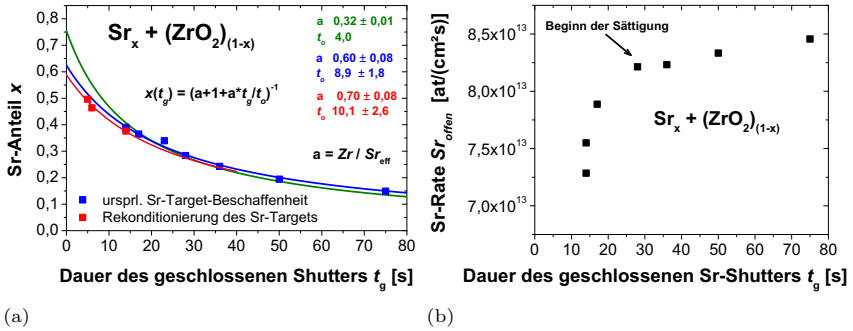


Abbildung 4.29: Stöchiometriekontrolle des simultanen Sputterns der Sr- und ZrO_2 -Targets: (a) Der Sr-Anteil der Proben ist in Abhängigkeit von der Dauer, die der Sr-Shutter geschlossen blieb, aufgetragen. Die blauen Datenpunkte entsprechen der ursprünglichen Beschaffenheit des Sr-Targets nach dem Einbau in die Kammer. Die roten Datenpunkte wurden nach der Oxidation und Rekonditionierung des Targets aufgenommen (vgl. Abschnitt 3.2.2). Die Fitkurven wurden auf Basis von Gleichung 4.3 ermittelt. (b) Die Sr-Rate Sr_{offen} , während der Shutter geöffnet ist, ist in Abhängigkeit von der Dauer t_g , die er zuvor geschlossen war, dargestellt und wird von t_g stark beeinflusst.

diese Zeit die Depositionsrate höher als im Gleichgewichtszustand. Je länger der Shutter geschlossen bleibt, desto höher kann der Druck ansteigen und desto höher ist die Rate nach dem Öffnen des Shutters. Da der Shutter die Quelle nicht hermetisch abschließt und auch im geschlossenen Zustand Gas aus der Quelle in die Kammer eindringt, stellt sich ebenfalls ein Gleichgewichtsdruck ein, falls der Shutter ausreichend lang geschlossen bleibt. Folglich wird die Abscheiderate Sr_{offen} in eine Sättigung übergehen, wie es in Abbildung 4.29 (b) bereits angedeutet wird. Da sich die eingangs getroffene Annahme Sr_{offen} wäre konstant als inkorrekt herausstellte und die sich hinter der Sr_{offen} -Abhängigkeit verbergenden Prozesse schwierig zu beschreiben sind, wurde der pragmatische Ansatz gewählt t_o ebenfalls als Fitparameter zuzulassen. Dies führte zu einer deutlich besseren Reproduktion der Messwerte (siehe Abbildung 4.29 (a) blaue Kurve). Die Einstellung der Stöchiometrie wurde so empirisch anhand dieses Diagramms vorgenommen. Die rote Fitkurve und roten Datenpunkte sind das Ergebnis der Kalibrierreihe nach der Kammeröffnung, welche bereits in Abschnitt 3.2.2 erwähnt wurde. Trotz der starken Oxidation des Targets konnte es erneut soweit konditioniert werden, dass ähnliche Bedingungen erreicht wurden. Jedoch ist der Sr-Anteil bei gleichen Shutterzeiten etwas geringer. Folglich ist eine Kontrolle der Kalibrierkurve nach jeder Kammeröffnung und Änderung der Sputterpara-

meter zwingend erforderlich.

Eine zusätzliche Besonderheit, die es zu beachten gilt, ist der hygroskopische Charakter des Sr bzw. SrO (vgl. Beginn des Kapitel 4 und (Robertson 2006)). Wurde durch das Beimischen von Sr die Stöchiometrie von $x \approx 0,5$ überschritten, war bereits mit bloßem Auge eine Reaktion der $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten nach deren Kontakt mit der Luftatmosphäre erkennbar. Diese äußerte sich in einer farblichen Veränderung, welche im Falle eines hohen Sr-Gehalts innerhalb von Minuten stattfand und mit geringeren Sr-Gehalt Tage benötigte. Eine Veränderung der $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten mit $x = 0,5$ ist visuell nicht mehr erfassbar. Jedoch lässt sich mittels XRR eine Umwandlung detektieren (siehe Abbildung 4.30 (a) und vgl. Abschnitt 3.5.2). Durch den Vergleich der Messungen an einer unbehandelten Schicht direkt nach der Abscheidung und nach 10 Tagen Kontakt zur Luftatmosphäre zeigen sich drei wesentliche Effekte:

- eine stärkere *Dämpfung* der Oszillationen, deren Ursache eine erhöhte Oberflächenrauigkeit ist,
- eine Erhöhung der *Oszillationsfrequenz*, die in einer höheren Schichtdicke begründet liegt und
- eine Verschiebung der *Abbruchkante* der Totalreflexion zu kleineren Winkeln, die einer geringeren Dichte zuzuschreiben ist.

All diese Phänomene treten auf, falls ein hygroskopisches Material den Wasserdampf der Luft aufnimmt und ein Hydroxid bildet. Durch die Ausgangsmaterialien Sr und ZrO_2 ist ein Sauerstoffdefizit in den $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten naturgemäß festgelegt, welcher ein Oxidieren bzw. eine Hydroxidbildung noch verstärkt. Entsprechend ist es möglich die Schichten mit einem, aus dem ZrO_2 -Kapitel bereits bekannten und in dem weiter hinten aufgeführten Unterabschnitt 4.2.4 für $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ optimierten, O_2 -Ausheilprozess (400°C für 5 min) zu stabilisieren (siehe Abbildung 4.30 (b)). Da selbst nach 10 Tagen weder eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit, noch eine Veränderung der Schichtdicke oder Dichte stattfindet, ist offensichtlich das hygroskopische Verhalten der Schichten mit einer Stöchiometrie von $x = 0,5$ neutralisiert.

Das SrZrO_3 , welches durch Co-Sputtern hergestellt wurde, wird zur besseren Unterscheidung zum SrZrO_3 , welches mittels des SrZrO_3 -Targets hergestellt wurde, im Folgenden als „ $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ “ bezeichnet. Es wird in den folgenden Abschnitten gezeigt werden, dass diese Unterscheidung wichtig ist, da sich die Eigenschaften von gesputtertem SrZrO_3 und unstöchiometrischen $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ unterscheiden.

Im Unterabschnitt 4.2.3 wird die Kristallisation von SrZrO_3 untersucht. Dort

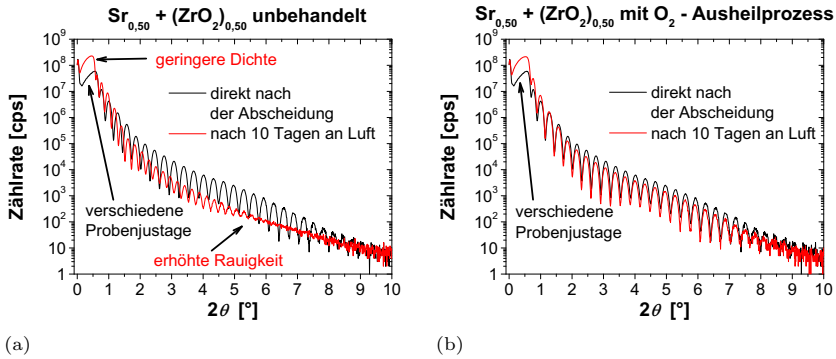


Abbildung 4.30: Beispiel der Hygroskopie einer $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Probe mit einer Stöchiometrie von $x = 0,5$: Die XRR-Spektren wurden jeweils direkt nach der Abscheidung (schwarz) und nach einem 10-tägigen Verbleib in der Luftatmosphäre (rot) aufgenommen. (a) Durch die Bildung eines Hydroxides verringert sich die Dichte, wächst die Schichtdicke und erhöht sich die Oberflächenrauigkeit (Erläuterung siehe Text). (b) Ein O_2 -Prozess stabilisiert die Schicht. Der Unterschied in der maximalen Intensität der Totalreflexion bei kleinen Winkeln ist einer unterschiedlichen Probenausrichtung im Messaufbau geschuldet.

wird gezeigt werden, dass $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ nach der Abscheidung analog zu $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ amorph ist. Die elektrischen Eigenschaften von unbehandeltem, amorphem $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ sind zum Vergleich in den schon teilweise besprochenen Diagrammen der Abbildung 4.28 rot eingezeichnet. Die CET-Werte der $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten verschiedener Dicke decken sich vollends mit denen des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ und resultieren in einer ähnlichen Dielektrizitätszahl von 19,5. Der Schnittpunkt mit der CET-Achse liegt bei $(2,0 \pm 1,7) \text{ \AA}$. Folglich ist die Annahme berechtigt, dass $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ eine sehr dünne bis keine Zwischenschicht an der Grenzfläche zum TiN besitzt. Die Leckströme der $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten hingegen sind im Bereich niedrigerer CET-Werte höher als die des gesputterten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$. Dementsprechend ist die minimale CET in der Nähe des DRAM-Limits mit 2,8 nm größer, wobei die Leckstromdichte von $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ um etwa eine Größenordnung über dem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Äquivalent liegt. Die erhöhte Leckstromdichte ist wahrscheinlich auf eine erhöhte Anzahl an Sauerstofffehlstellen zurückzuführen, da lediglich metallisches Sr verwendet und kein O_2 zur Kompensation für die SrZrO_3 -Stöchiometrie während des Abscheidungsprozesses zugeführt wurde. Im Unterabschnitt 4.2.4 wird gezeigt werden, dass durch geeignete thermische Nachbehandlung in einer O_2 -

Atmosphäre die Leckstromdichten gesenkt werden können und demnach ein Anbieten von O_2 während der Abscheidung obsolet ist.

4.2.3 Kristallisationsexperimente mit $Sr_xZr_{(1-x)}O_y$

Analog zur Darlegung im ZrO_2 -Kapitel (Unterabschnitt 4.1.3) soll auch in diesem Abschnitt durch eine nachträgliche thermische Behandlung das $SrZrO_3$ in eine kristalline Phase mit einer höheren Dielektrizitätszahl als die der amorphen überführt werden, um die Kapazität der Kondensatoren zu erhöhen, sprich die *CET* der Schichten zu senken. Auch hier wird zuerst die Ermittlung der Kristallisationstemperatur des $SrZrO_3$ mit Bezug auf die verschiedenen Herstellungsverfahren dargestellt, um danach auf die geänderten elektrischen Eigenschaften einzugehen. Zusätzlich wird die Evolution der verschiedenen Kristallphasen bei variierender Stöchiometrie untersucht.

In Abbildung 4.31 sind die Experimente zur Bestimmung der Kristallisationstemperatur von $SrZrO_3$ zusammengefasst. Die gesputterten Proben wurden gespalten, mit verschiedenen Temperaturen thermisch nachbehandelt und anschließend die Teilstücke mit GID auf das Vorhandensein einer Kristallstruktur hin untersucht. Im Falle der MBD-Schichten wurden HT-GID-Analysen am Fraunhofer CNT Dresden von Lutz Wilde (Teilbilder (a) und (b)) durchgeführt. Hiervon sind Messungen an einer 19 nm und einer 45 nm dicken Schicht gezeigt. Die 19 nm dicke Schicht kristallisiert bei einer Temperatur von ca. 690°C, während die Kristallisation der 45 nm dicken Schicht bereits bei ca. 665°C einsetzt. Das heißt die Kristallisationstemperatur ist wie erwartet abhängig von der Schichtdicke. Andere Gruppen (Zhao et al. 2001, Schroeder et al. 2009) berichteten einen Anstieg der Kristallisationstemperatur mit abnehmender Schichtdicke bereits für ZrO_2 und HfO_2 . Zacharias und Streitenberger (2000) leiteten, unter Einbeziehung experimenteller Daten, ein Kristallisationsmodell für dünne Si-Schichten, die in amorphe SiO_2 -Lagen eingebettet sind, her. Der kritische Radius der Nukleationszentren und dem folgend die Kristallisationstemperatur ändert sich bei dünner werdenden Schichten durch den Einfluss der Grenzflächen zwischen amorphen Si und SiO_2 . Je dünner die Schicht, desto näher ist im Mittel die Grenzfläche am Keim und entsprechend größer der Einfluss. Da die Grenzflächenenergie zwischen amorphen Si und SiO_2 kleiner als die zwischen kristallinem Si und SiO_2 ist, wird die Ausbildung der Keime energetisch ungünstiger und die Kristallisationstemperatur steigt mit sinkender Schichtdicke. Bei der Übertragung dieser Argumentation auf die in dieser Arbeit besprochenen Dielektrika auf einer Bodenelektrode muss beachtet werden, dass zum einen

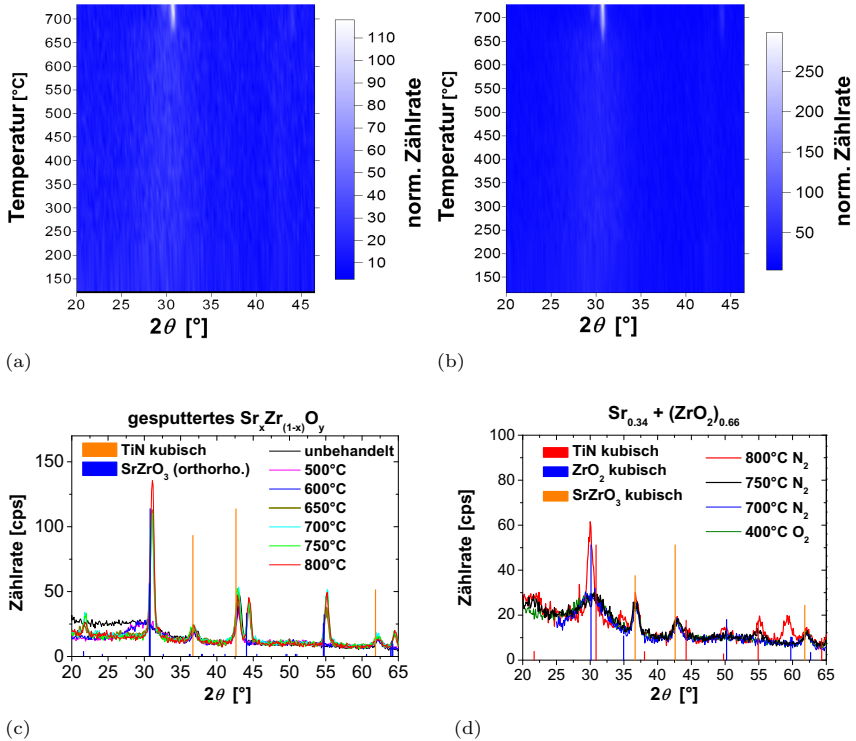


Abbildung 4.31: Bestimmung der Kristallisationstemperatur von SrZrO_3 : Den HT-GID-Experimenten (Lutz Wilde, CNT Dresden) zufolge kristallisiert (a) 19 nm dickes MBD- SrZrO_3 bei einer Temperatur von 690°C und (b) 45 nm dickes bei 665°C. Die Zählraten sind farbig dargestellt, wobei blau niedrige und weiß hohe Zählrate bedeutet. GID-Spektren nach thermischer Nachbehandlung (vgl. Abbildung 3.7) mehrerer Bruchstücke jeweils einer Probe mit gesputtertem (c) $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ (19 nm) und (d) $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ (10 nm). Gesputtertes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ kristallisiert zwischen 600°C und 650°C, $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ ($x = 0,34$) allmählich von 700°C bis 800°C. Die TiN-Peaks rühren von der Boden-elektrode her.

die Grenzflächenenergie des TiN zum Dielektrikum und zum anderen die Oberflächenenergie des Oxides in Betracht gezogen werden müssen. Im Falle von ZrO_2 ist die Oberflächenenergie der amorphen Phase geringer als die der kristallinen (Pitcher et al. 2005). Das lässt die Vermutung zu, dass die Oberfläche den entscheidenden Einfluss hat. Da dies für SrZrO_3 unbekannt ist, gestaltet sich solch eine Aussage noch schwieriger. Jedoch lässt sich unter der Annahme dieses Modells sagen, dass die Oberfläche und Grenzfläche zum TiN die Kristallisationstemperatur beeinflussen. Aus diesem Grund wurden die Kristallisationstemperaturen grundsätzlich an möglichst dünnen Schichten bestimmt, um durch die Festlegung der Temperatur des Standardkristallisationsschrittes nach der Abscheidung gewährleisten zu können, dass die Gesamtheit der Proben einer Schichtdickenserie vollends auskristallisiert ist.

Gesputtertes, 19 nm dickes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ ist bereits bei einer Temperatur von 650°C kristallisiert, während nach 600°C keine kristalline Phase beobachtet wurde (siehe Abbildung 4.31 Teilbild (c)). Somit liegt die Kristallisationstemperatur von gesputtertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ zwischen diesen beiden Temperaturen und ist geringer als die des MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$. Diesen Ergebnissen folgend wurde, um eine vollständige Kristallisation von MBD- und gesputtertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ sämtlicher Schichtdicken zu gewährleisten, ein 2-minütiger N_2 -Prozess mit einer Temperatur von 700°C als Standardkristallisationsprozedur festgelegt. Die Schichten beider Methoden kristallisieren in eine kubische bzw. orthorhombische Kristallstruktur. Die Unterscheidung dieser beiden Phasen gestaltet sich noch schwieriger als die der kubischen von der tetragonalen des ZrO_2 . Dies liegt darin begründet, dass die Aufspaltung der Peaks der orthorhombischen Phase des SrZrO_3 noch geringer ist als die der tetragonalen des ZrO_2 (vgl. Unterabschnitt 2.1.2). Eine genauere Untersuchung der Kristallstruktur ist in Unterabschnitt 4.2.5 dargestellt.

Es liegt die Vermutung nahe, dass das Kristallisationsverhalten des gesputterten $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ sich mit variierendem Sr-Gehalt x von dem des SrZrO_3 unterscheidet. Besonders bei starker Unterstöchiometrie ist eher ein dem ZrO_2 ähnlicher Charakter zu erwarten. Dies wird in Abbildung 4.31 (d) bestätigt. Ein unterstöchiometrisches $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ mit $x = 0,34$ kristallisiert in eine Mischung aus einer SrZrO_3 - und einer ZrO_2 -Phase im Gegensatz zu MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ mit $x = 0,46$ und gesputtertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ mit $x = 0,49$, welche ausschließlich eine kubisch bzw. orthorhombische SrZrO_3 -Phase aufweisen. Ab einer Temperatur von 750°C beginnt sich die SrZrO_3 -Phase auszubilden. Sie ist erkennbar an den Peaks bei $2\theta = 21.7^\circ$ und 54.9° . Zu diesem Zeitpunkt ist die ZrO_2 -Phase noch nicht vorhanden. Nach einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 800°C sind sowohl die SrZrO_3 - als auch die ZrO_2 -Phase voll

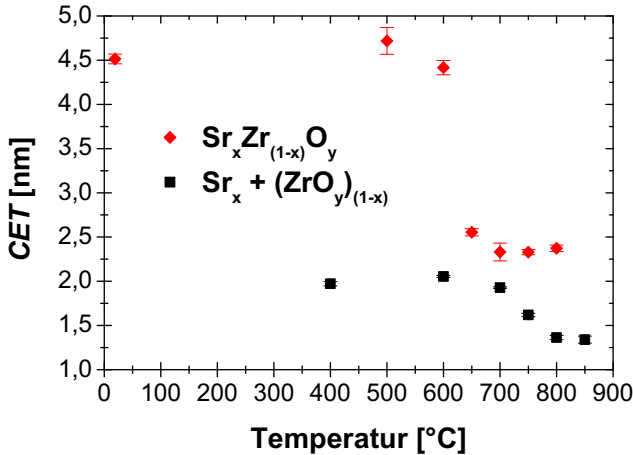


Abbildung 4.32: Abhängigkeit der *CET* der gesputterten Schichten von der Temperatur der Nachbehandlung: Analog zur Kristallisation verringert sich die *CET* des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ (rot) abrupt zwischen 600°C und 650°C, während sich die des $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ ($x = 0,3$) erst ab mehr als 700°C allmählich senkt.

ausgebildet. Demnach kristallisiert die SrZrO_3 -Phase vor der ZrO_2 -Phase. Dieses Kristallisationsverhalten spiegelt sich ebenso in den elektrischen Messungen wieder. In Abbildung 4.32 sind die *CET*-Werte gesputterter $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ - (rot) und $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten (schwarz) mit nachträglicher thermischer Behandlung unter Verwendung mehrerer verschiedener Temperaturen dargestellt. Dieses Diagramm soll einzig der Korrelation der GID-Spektren mit den elektrischen Daten dienen. Man darf hieraus nicht fälschlicherweise Rückschlüsse auf die Dielektrizitätszahl der beiden Materialien im Vergleich zueinander ziehen, da es sich hier um Proben verschiedener Dicke handelt. Durch Erhöhung der Temperatur findet von 600°C nach 650°C ein sprunghaftes Absinken der *CET* des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ (schwarz) von 4,5 nm auf 2,4 nm statt. Dem übereinstimmend wurde die SrZrO_3 -Phase in den GID-Spektren bei 650°C nachgewiesen, während sie bei 600°C abwesend ist. Da die leicht verschiedenen Dicken der 600°C- und der 650°C-Schicht (16,5 nm und 15,8 nm) nicht ausreichend für solch eine starke Veränderung der *CET* sind, muss sie zwangsläufig der kristallinen Phase mit höherer Dielektrizitätszahl zugeordnet werden. Das $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ weist solch ein sprunghaftes Absinken nicht auf. Hier sinkt die *CET* von 2,0 nm auf 1,3 nm im Verhältnis ähnlich stark aber zwischen 700°C und 800°C allmählich

ab. Analog zeigten die GID-Analysen ein sukzessives Kristallisieren der SrZrO_3 - und ZrO_2 -Phase in diesem Temperaturbereich.

Abbildung 4.33 (a) zeigt die Zusammensetzung der Phasen unter Variation des Sr-Anteils in Schichten, die mit 800°C kristallisiert wurden. Liegt der Gehalt bei $x = 0,24$ und darunter sind keine Anzeichen einer SrZrO_3 -Phase zu erkennen und es entsteht ausschließlich eine kubische/tetragonale ZrO_2 -Phase ohne die, aus dem vorherigen Kapitel bekannte, monokline Phase. Erhöht man den Sr-Gehalt auf $x \approx 0,30$ detektiert man zusätzlich den SrZrO_3 -Reflex bei $2\theta = 55,1^\circ$, während der des ZrO_2 an Intensität abnimmt. Bereits der Sr-Gehalt von $x = 0,36$ ist ausreichend um die ZrO_2 -Phase gänzlich verschwinden zu lassen, sodass allein die SrZrO_3 -Phase geblieben ist. Zusätzlich fällt auf, dass die Gesamtheit der erwarteten Reflexe der kubischen ZrO_2 -Phase detektiert werden und deren Intensitätsverhältnisse zueinander nahezu denen einer Pulverdiffraktometrie entsprechen. Sie ist demnach polykristallin mit einer willkürlichen Orientierung der Kristallite. Vergleicht man jedoch den Hauptreflex des SrZrO_3 bei $30,9^\circ$ mit den Nebenpeaks bei $44,4^\circ$ und $55,1^\circ$, weist dieser eine deutlich geringere Intensität auf als erwartet. Die Kristallite der SrZrO_3 -Phase scheinen demnach texturiert zu sein.

Diese Ergebnisse lassen zwei wesentliche Schlussfolgerungen zu. Zum einen ist es möglich stöchiometrisches SrZrO_3 durch das gleichzeitige Sputtern von Sr und ZrO_2 herzustellen und zum anderen kann durch das Beimischen von Sr das in Unterabschnitt 4.1.3 beschriebene Problem der unkontrollierten Kristallisation des ZrO_2 in die monokline und tetragonale Phase behoben werden. Hierzu sind in Abbildung 4.33 (b) unter anderem die GID-Spektren von einer 10 nm und 43 nm dicken $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schicht mit einer Beimischung von 19 % Sr gezeigt. Unabhängig von der Schichtdicke ist ausschließlich die kubische ZrO_2 -Phase vorhanden, während reines, gesputtertes ZrO_2 bei einer Dicke von 44 nm bereits ein deutliches Überwiegen der monoklinen Phase und einen entsprechend niedrige Dielektrizitätszahl zeigte. Da der Reflex der 44 nm dicken Schicht bei $2\theta = 60^\circ$ nicht die, aus Unterabschnitt 4.1.5 bekannte, Doppelpeakstruktur der tetragonalen Phase aufweist, handelt es sich hier wahrscheinlich um die kubische Phase. Zusätzlich ist in Abbildung 4.33 (b) veranschaulicht, dass die Kristallisationstemperatur des ZrO_2 von 350° (vgl. Unterabschnitt 4.1.3) durch die Beimischung von Sr auf eine Temperatur zwischen 600°C und 700°C erhöht wurde. Jedoch findet die Kristallisation von $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ mit einer Stöchiometrie von $x = 0,19$ bei einer Temperatur statt, die unterhalb des weiter oben beschriebenen Kristallisationstemperaturbereiches (750°C bis 800°C) des $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ mit $x = 0,34$ liegt. Das wiederum bedeutet, dass die Kristallisationstemperatur des $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Systems vom Sr-Gehalt abhängt.

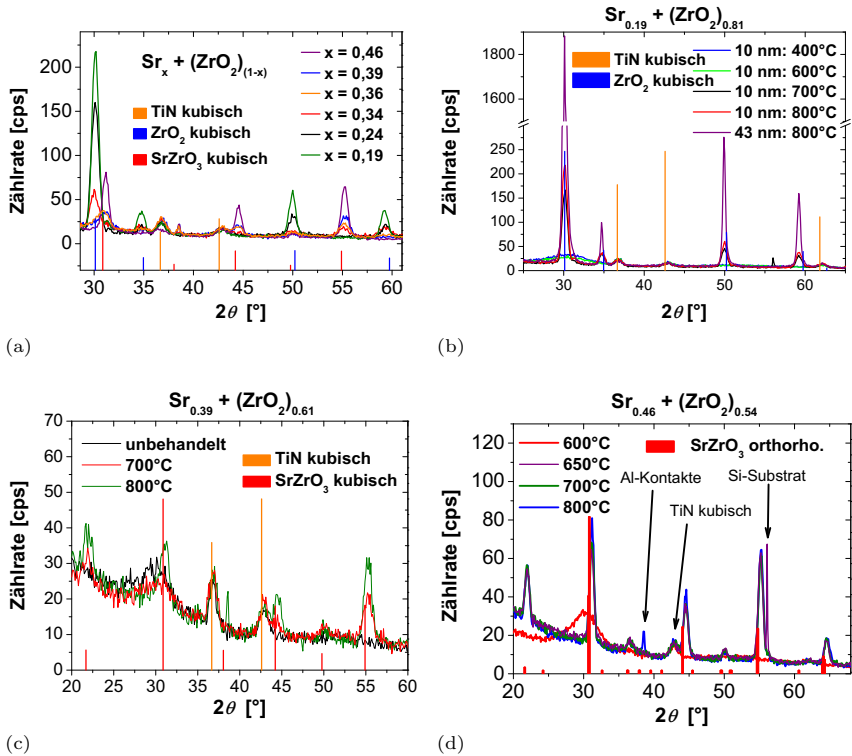


Abbildung 4.33: Bestimmung des Kristallisationsverhaltens von $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ durch GID-Messungen: (a) Abhängig vom Sr-Gehalt kristallisieren 10 nm dicke $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten in eine ZrO_2 -Phase, eine SrZrO_3 -Phase oder eine Mischung aus beiden. Die Kristallisationstemperatur des $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ ändert sich mit der Stöchiometrie: (b) Beträgt der Sr-Anteil $x = 0,19$ liegt sie zwischen 600°C und 700°C, wobei die Schichten unabhängig von der Schichtdicke ausschließlich in eine kubische ZrO_2 -Phase kristallisieren. (c) Sr-reiches, 10 nm dickes $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ mit $x = 0,39$ ist nach einer thermischen Nachbehandlung bei einer Temperatur von 700°C teilweise und von 800°C vollständig in eine SrZrO_3 -Phase kristallisiert. (d) Wird der Sr-Gehalt auf $x = 0,46$ erhöht, sinkt die Kristallisationstemperatur auf unter 650°C.

Aus diesem Grund wurden noch zusätzliche Stöchiometrien auf ihre Kristallisationstemperatur hin überprüft. Abbildung 4.33 (c) zeigt das Verhalten von $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ der Stöchiometrie $x = 0,39$. Verwendet man für die thermische Nachbehandlung eine Temperatur von 700°C hebt sich ein Peak bei $2\theta = 55,1^\circ$ klar vom Hintergrund ab, während an den Positionen $2\theta = 22,0^\circ$ und $44,4^\circ$ Ansätze von Peaks zu erkennen sind. Erhöht man die Temperatur auf 800° , ist eine Erhöhung der Intensität aller Peaks, die SrZrO_3 zugeordnet werden können, zu erkennen. Demzufolge ist die Schicht bei 700°C erst teilweise kristallisiert. Erhöht man den Sr-Anteil auf $x = 0,46$ sinkt die Kristallisationstemperatur auf unter 650°C ab (siehe Abbildung 4.33 (d)). Das heißt, sie befindet sich in den Temperaturbereichen, die bereits für gesputtertes SrZrO_3 und MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ ermittelt wurden. Aufgrund des unterschiedlichen Kristallisationsverhaltens der verschiedenen Stöchiometrien wurde die Temperatur des Standardkristallisationsprozesses für $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten auf 800°C erhöht.

Nach der Optimierung der Standardkristallisationsprozesse wurde zur elektrischen Evaluierung der kristallisierten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ - und $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten übergegangen. Um die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von der Stöchiometrie des $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ zu untersuchen, wurden zunächst aus den Schichtdicken und CET an Einzelschichten das ϵ_r bestimmt (siehe Abbildung 4.34). Es zeichnet sich mit Zunahme des Sr-Gehalts ein ansteigender Trend der Dielektrizitätszahl ab. Diese stabilisiert sich auf einem hohen Niveau von 30, sobald ausschließlich die SrZrO_3 -Phase ausgebildet wird. Um die Dielektrizitätszahl analog zum ZrO_2 -Abschnitt unabhängig von einer eventuellen Zwischenschicht zu ermitteln, wurden Schichtdickenserien aller Abscheidemethoden thermisch nachbehandelt. Für weitere Betrachtungen des $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Systems wurden die Stöchiometrien $x = 0,39$ und $0,46$ gewählt, da sie den Beginn der reinen SrZrO_3 -Phase markieren bzw. die maximale Dielektrizitätszahl zeigten. Die Auswertung der Kapazitätsmessungen des kristallisierten SrZrO_3 und $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ ist in Abbildung 4.35 (a) zusammengefasst. Die ermittelten CET sind für gesputtertes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$, MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ und gesputtertes $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ sehr ähnlich und folgen einem gemeinsamen Trend. Dementsprechend unterscheiden sich die extrahierten Dielektrizitätszahlen der Dielektrika, welche durch die drei verschiedenen Ansätze gewachsen wurden, nur geringfügig von einander. Sie betragen 28 für MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$, 31 für gesputtertes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ und 30 ($x = 0,39$) bzw. 31 ($x = 0,46$) für gesputtertes $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$. In allen drei Fällen konnten sie im Vergleich zur amorphen Phase deutlich erhöht werden. Dieser Werte sind denen von Yamaguchi et al. (1980) sehr ähnlich, welche mit einem Mikrowellenresonator bei 11 GHz an ei-

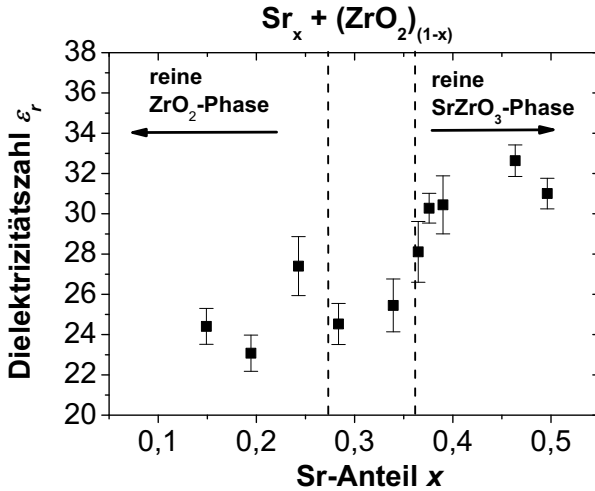


Abbildung 4.34: Die Dielektrizitätszahl ϵ_r des gesputterten, kristallisierten $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ in Abhängigkeit vom Sr-Gehalt: Es ist ein ansteigenden Trend des ϵ_r mit wachsendem Sr-Gehalt vorhanden. Ab $x = 0,38$ bildet sich ein Plateau mit einem ϵ_r von etwa 30 aus. Dies korrespondiert zum Stöchiometriebereich, der ausschließlich durch die SrZrO_3 -Phase bestimmt wird.

nem gesintertem Volumenmaterial ($\epsilon_r = 29,8$) gemessen wurden. Tang et al. (2009) erreichte an 240 nm dicken, durch MOD hergestellten Schichten etwas höhere Werte zwischen $\epsilon_r = 33$ bis 49. Die Schnittpunkte mit der CET-Achse sind mit $(0,3 \pm 2,3) \text{ \AA}$ für MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$, $(2,9 \pm 0,8) \text{ \AA}$ für gesputtertes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ und $(-0,4 \pm 0,6) \text{ \AA}$ für gesputtertes $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ mit $x = 0,39$ bzw. $(-0,6 \pm 0,5) \text{ \AA}$ mit $x = 0,46$ sehr gering. Vergleicht man hierzu die später im Unterabschnitt 4.2.4 gezeigten TEM-Aufnahmen (siehe Abbildungen 4.38 und 4.43), liefern sie keinen Hinweis auf eine Zwischenschicht zwischen TiN-Bodenelektrode und Dielektrikum. Der Zusammenhang zwischen CET-Werten und Schichtdicke ist für die drei Methoden linear. Das führt zu der Vermutung, das die jeweilige kristalline Phase konstant ist. Die in Abbildung 4.35 (b), (c) und (d) gezeigten GID-Spektren bestätigen dies, da sich mit wachsender Schichtdicke nur die Intensität der Reflexe erhöht, jedoch die Positionen unverändert bleiben.

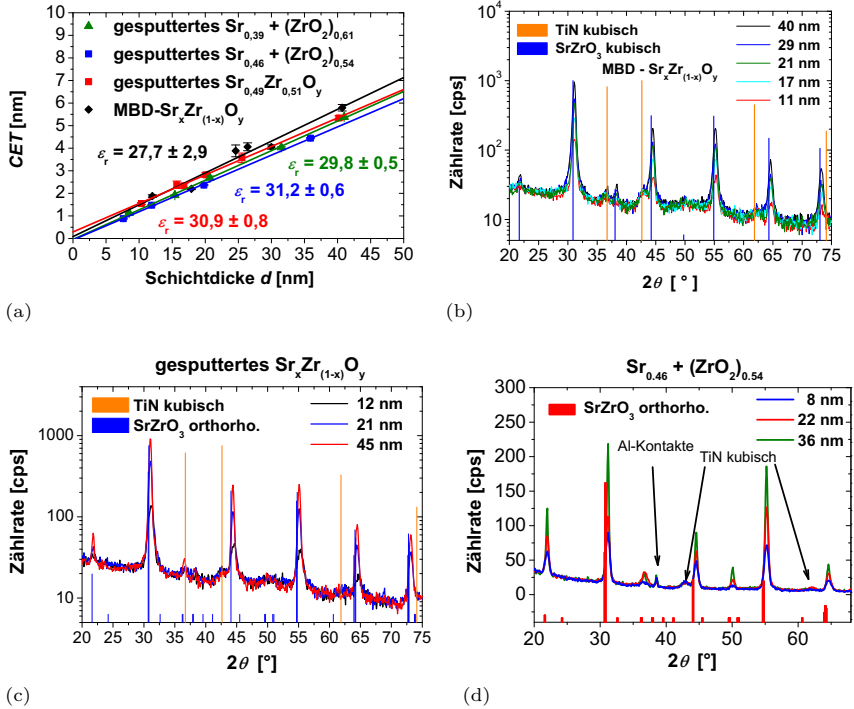


Abbildung 4.35: Auswertung von Schichtdickenserien des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ und $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$: (a) Laut der Kapazitätsmessungen (CET -Bestimmung) sind die Dielektrizitätszahlen von $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ und $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ sehr ähnlich. Den GID-Spektren entsprechend ist die detektierte Phase des MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ (b), gesputterten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ (c) und $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ (d) mit Bezug auf eine variierende Schichtdicke konstant. Die Spektren in (b) und (c) wurden von Lutz Wilde (Fraunhofer CNT) aufgenommen.

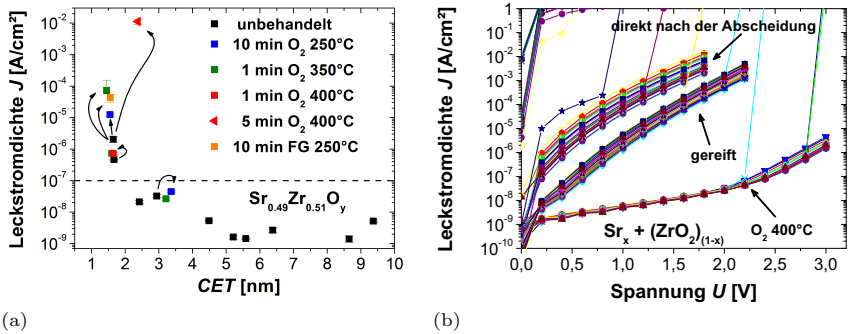


Abbildung 4.36: Auswirkung der Ausheilverfahren auf das Leckstromverhalten von amorphen, gesputtertem $Sr_xZr_{(1-x)}O_y$ und $Sr_x + (ZrO_2)_{(1-x)}$: (a) Im Leckstromdichte-CET-Diagramm zeichnet sich keines der verwendeten Verfahren durch einen positiven Einfluss auf amorphes $Sr_xZr_{(1-x)}O_y$ aus. (b) Dargestellt sind die spannungsabhängigen Leckstromdichten vieler Kondensatoren von 3 Bruchstücken einer $Sr_x + (ZrO_2)_{(1-x)}$ -Probe, die nach der Abscheidung unterschiedlich behandelt wurden. Bereits durch ein „Reifen“ an der Luftatmosphäre wird eine positive Wirkung deutlich. Ein Ausheilen in eine O₂-Atmosphäre bei 400°C konnte die Leckstromdichten noch weiter senken.

4.2.4 Ausheilexperimente mit $Sr_xZr_{(1-x)}O_y$

Analog zum ZrO₂-Abschnitt wurde auch hier im Kristallisationsabschnitt gezeigt, dass die Dielektrizitätszahl des SrZrO₃ durch eine nachträgliche thermische Behandlung erfolgreich erhöht werden kann. Nun soll gleichermaßen das Augenmerk auf die Leckströme in SrZrO₃ gerichtet und Möglichkeiten für deren Reduktion aufgezeigt werden. Im Gegensatz zu gesputterten ZrO₂-Schichten weisen gesputterte $Sr_xZr_{(1-x)}O_y$ -Schichten bereits direkt nach der Abscheidung, vor allem für CET größer als 2 nm, besonders geringe Leckstromdichten auf (siehe Abbildung 4.36 (a)). Demgemäß wurden verschiedene Ausheilprozesse nur an dünnen Schichten mit einer erhöhten Leckstromdichte geprüft, um einen potentiellen Ausheilungseffekt wahrnehmen zu können. Auch wenn zusätzlich potentielle Effekte einer reduzierenden Formiergas-Atmosphäre (90 Vol.-% N₂, 10 Vol.-% H₂) überprüft wurden, standen hauptsächlich O₂-Prozesse im Fokus, deren Temperaturen und Zeiten variiert wurden. Trotz der Breite an getesteten Verfahren erwies sich keines bezüglich einer Leckstromreduktion amorpher Schichten als zielführend.

In Abbildung 4.28 (b) wurde gezeigt, dass dünne amorphe $Sr_x + (ZrO_2)_{(1-x)}$ -

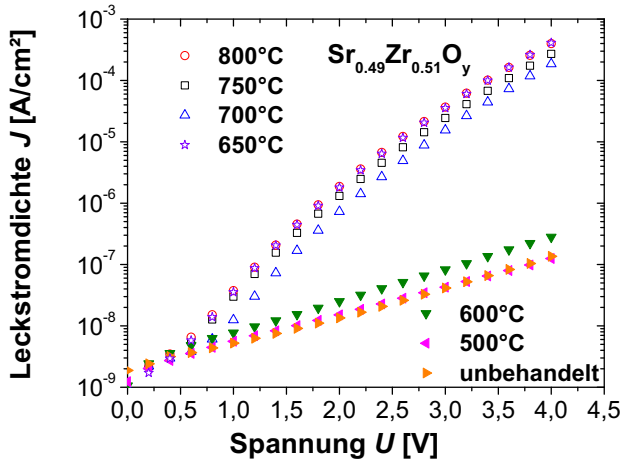


Abbildung 4.37: Leckstromdichten des gesputterten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ in Abhängigkeit von der Spannung bei unterschiedlicher thermischer Nachbehandlung in einer N_2 -Atmosphäre: Die Leckstromdichte steigt mit dem Einsetzen der Kristallisation (vgl. Abbildung 4.31) ab einer Temperatur von 650° stark an.

Schichten im Vergleich zum $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ größere Leckstromdichten besitzen. Ein Ausheilprozess hat demzufolge höhere Erfolgschancen. In Abbildung 4.36 (b) sind die Leckstromkurven von mehreren Bruchstücken einer etwa 11 nm dicken $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Probe dargestellt. Eines dieser Bruchstücke wurde direkt nach der Abscheidung mit einer Deckelektrode versehen. Ein weiteres wurde für fünf Tage in der Luftatmosphäre belassen und erhielt erst danach eine Deckelektrode. Das dritte wurde mit einem 5-minütigen 400°C O_2 -Ausheilschritt behandelt, bevor die Deckelektrode deponiert wurde. Ähnlich zu den amorphen, gesputterten ZrO_2 ist auch die $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schicht in der Luftatmosphäre „gereift“ und zeigt eine gesunkene Leckstromdichte. Da ZrO_2 gemeinsam mit metallischem Sr zur Herstellung des Zielmaterials SrZrO_3 genutzt wurde, ist ein Sauerstoffdefizit quasi vorherbestimmt, welcher durch den Sauerstoff der Luft zumindest teilweise kompensiert werden kann. In einem nachträglichen O_2 -Ausheilschritt wird die Schicht oxidiert und dementsprechend der Leckstrom stark gesenkt. Somit wurde für amorphes $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$, welches dem DRAM-Limit genügt, der kleinste erreichte CET-Wert auf 2,0 nm gesenkt. Mit der zugehörigen Leckstromdichte von $5,5 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ sind diese Werte besser als die des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ vom stöchiometrischen Target.

Die Kristallisation von gesputtertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$, wie sie im Unterabschnitt 4.2.3 dargestellt wurde, führte nicht ausschließlich zu einer Reduktion der CET (vgl. Abbildung 4.32). Sie hatte ebenso einen Einfluss auf die Leckstromdichte. In Abbildung 4.37 sind die Ergebnisse der Strom-Spannungsmessungen der Proben, welche in Abbildung 4.31 (c) zur Bestimmung der Kristallisationstemperatur herangezogen wurden, dargestellt. Solange die Schichten amorph sind verharren die Leckströme auf einem konstant niedrigen Niveau unabhängig von der Temperatur der thermischen Nachbehandlung. Wird jedoch die Kristallisationstemperatur überschritten, steigt die Leckstromdichte der $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schichten besonders für hohe Spannungen um mehrere Größenordnungen an. Dies hat zur Folge, dass die positiven Aspekte einer Kapazitätserhöhung aufgrund einer kristallinen Phase mit höherer Dielektrizitätszahl durch die höheren Leckströme wieder kompensiert werden.

Einen Gewinn bezüglich der *CET*-Reduktion kann nur aus der Kristallisation gezogen werden, wenn man die Leckströme verbessert. Um deren Ursachen zu ergründen, wurden intensivere Untersuchungen an gesputtertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ durchgeführt. Hierfür wurden besonders C-AFM-Messungen in Verbindung mit REM- und TEM-Aufnahmen eingesetzt. Abbildung 4.38 (a) zeigt ein REM-Bild der Oberfläche von gesputtertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ mit einer Dicke von 40 nm nach der Kristallisation in N_2 bei 700°C für 2 min. Es ist deutlich eine Mosaikstruktur zu erkennen, wobei die Körner eine Größe bis zu mehreren 100 nm aufweisen. Das Bild erweckt den Anschein, es würden sich Spalten an den Korngrenzen bilden, jedoch ist diese Schlussfolgerung aufgrund des Abbildungsmechanismus des REM (siehe Abschnitt 3.5.1) nicht zulässig. Im Vergleich mit TEM-Aufnahmen derselben Schicht in Abbildung 4.38 (b) sind ebenso große Körner, die eine Größe von mehreren 100 nm besitzen, sichtbar. Die Korngrenzen sind als schwarze senkrechte Linien zu erkennen und erstrecken sich vom TiN durch die gesamte Schicht bis hin zur Oberfläche. Es sind keine Hinweise auf Spalten erkennbar. Die Vergrößerung zeigt, dass die Körner vollständig kristallisiert sind. Demzufolge sind die in der REM-Aufnahme sichtbaren Strukturen Kristallite und die dunkleren Linien entsprechen den Korngrenzen, welche bis zur Bodenelektrode reichen. Die gleichen Strukturen sind in AFM-Topographieaufnahmen (siehe Abbildung 4.39 (c)) wiederzuerkennen. Da AFM-Aufnahmen im Gegensatz zu REM-Bildern auch Tiefeninformationen beinhalten wird deutlich, dass sich an den Korngrenzen tatsächlich Gräben ausbilden. Diese Gräben sind in unbehandelten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schichten (siehe Abbildung 4.39 (a)) nicht vorhanden. Folglich bilden sie sich erst durch die thermische Nachbehandlung aus. Dieser Effekt ist aus der Literatur als „thermal grooving“ bekannt (Mullins 1957, Binh et al. 1976, Akyildiz et al. 2011). Die Theorie beschreibt das Formen eines Grabens an einer Korngrenze durch das Zuführen von thermischer Ener-

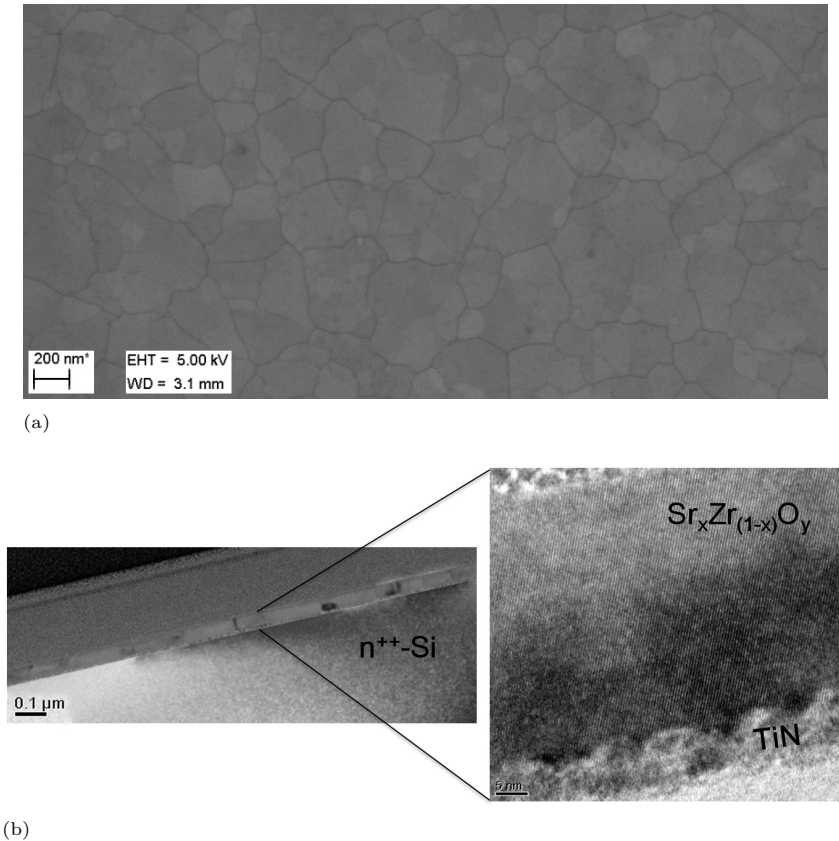


Abbildung 4.38: Visualisierung der Kristallite des getemperten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$, welches von einem stöchiometrischen Target gesputtert wurde. (a) Die REM-Aufnahme der Oberfläche zeigt eine Mosaikstruktur, die den Kristalliten entspricht. (b) Das TEM-Übersichtsbild (links) zeigt große Kristallite, deren Korngrenzen (zum Teil senkrechte schwarze Linien) sich von der Oberfläche bis zum TiN erstrecken. In der Vergrößerung (rechts) ist eine vollständige Kristallisation der Schicht anhand der Interferenzlinien zu erkennen. Die TEM-Aufnahmen wurden von Lutz Hillmann (Infineon Dresden) angefertigt.

gie. In Abbildung 4.39 (b) (unbehandeltes, amorphes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$) und (d) (kristallines $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$) sind die lokalen Leckstrommessungen der C-AFM-Messungen abgebildet, welche als Leckstromkarten dargestellt sind und mit der gleichzeitig aufgenommenen Topographie in (a) und (c) korreliert werden können. Im Falle des unbehandelten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ war der Leckstrom selbst nach Anlegen der Maximalspannung von -12 V kleiner als die Nachweisgrenze des „TUNA“-Vorverstärkers, sodass im Strombild kein Stromfluss zu sehen ist. Um die Funktionsfähigkeit der leitenden AFM-Spitze zu verifizieren, wurde nach der Messung des unbehandelten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ die TiN-Bodenelektrode gemessen (kleines eingefügtes Bild in Abbildung 4.39 (b)). Bereits mit einer Spannung von -30 mV wurde ein Strom (schwarz) gemessen. Im weißen Bereich wurde die Spannung auf Null gesetzt, um den Unterschied zwischen vorhandenem und abwesenden Stromfluss deutlicher sichtbar zu machen. Dies beweist, dass die Messung korrekt durchgeführt wurde und kein Stromfluss durch das $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ vorhanden war. Das Strombild der kristallisierten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schicht weist einen Stromfluss bei einer angelegten Spannung von -8,75 V auf. Durch den Vergleich mit der Topographie wird klar, dass sich die Leckstrombereiche exakt an den Korngrenzen befinden. Ein ähnliches Verhalten wurde von anderen Gruppen bereits an kristallinem HfO_2 und ZrO_2 (McKenna et al. 2011, Yanev et al. 2008) gezeigt. Zwei der möglichen Erklärungsversuche, weshalb an Korngrenzen erhöhte Leckströme stattfinden, sind eine Grabenbildung, die bis zur TiN-Elektrode hindurch reicht und so gewissermaßen einen Kurzschluss bildet oder eine bevorzugte Akkumulation von Defekten an der Korngrenze, die wiederum als Leitungspfad dienen. Die Ausbildung tiefer kurzschließender Gräben ist eher unwahrscheinlich, da in den AFM-Aufnahmen ausschließlich Gräben mit einer Tiefe von nur wenigen nm bei einer Schichtdicke von 40 nm beobachtet wurden. Zusätzlich wurde weiter oben an TEM-Aufnahmen gezeigt, dass die Gräben sich fast direkt an der Oberfläche wieder schließen. Das führt zwangsläufig zur Möglichkeit der bevorzugten Ansammlung von Defekten (z.B. Sauerstoffvakanz) an den Korngrenzen, wie sie für polykristallines HfO_2 von McKenna und Shluger (2009) berechnet wurde. In diesem Fall würden sich bereits in der Schicht vorhandene und während des Kristallisationsschrittes entstehende O_2 -Fehlstellen durch Diffusion bevorzugt an den Korngrenzen ansammeln, welche wiederum Zustände in der Bandlücke erzeugen und als Leitungspfad dienen. Das würde die Möglichkeit eröffnen, diese Fehlstellen durch geeignete Ausheilverfahren, wie z.B. die bereits verwendeten O_2 -Prozesse, zu passivieren.

Die wichtigsten Ergebnisse der Sauerstoff-Ausheilverfahren, die an gesputtertem, kristallisiertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ durchgeführt wurden, sind in Abbildung 4.40 zusammengefasst. Das Teilbild (a) zeigt die CET-Werte (rot) und Leckstrom-

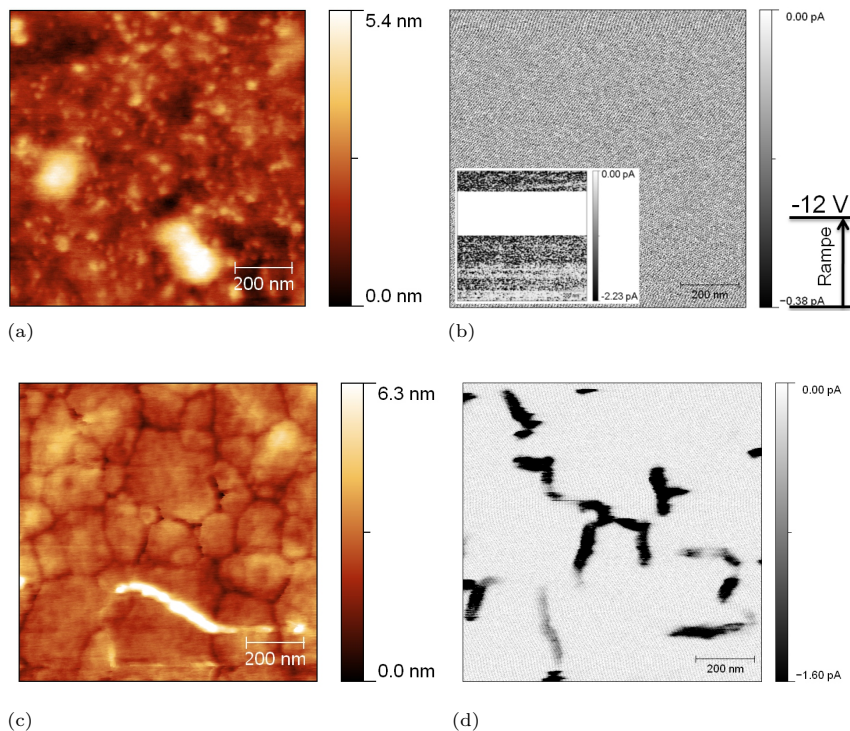


Abbildung 4.39: C-AFM-Messungen an 40 nm dickem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$, welches von einem stöchiometrischen Target gesputtert wurde: Die Bilder (a) und (b) oben sind Messungen an einer amorphen Schicht, (c) und (d) unten wurden an einer kristallinen Schicht aufgenommen. Links (a) und (c) sind jeweils die Topographieaufnahmen zu den zugehörigen Leckstromkarten rechts (b) und (d) dargestellt. An der amorphen Probe konnte selbst bei der Maximalspannung von -12 V kein Strom gemessen werden. Eine nachträgliche Testmessung auf der TiN-Bodenelektrode zeigt, dass die C-AFM-Spitze noch funktionsfähig war (kleines, eingefügtes Bild in (b)). An der kristallinen Probe konnten die Leckströme eindeutig den Korngrenzen zugeordnet werden ((c) und (d)). Die C-AFM-Messungen wurden mit der Hilfe des NamLab-Kollegen Dominik Martin angefertigt.

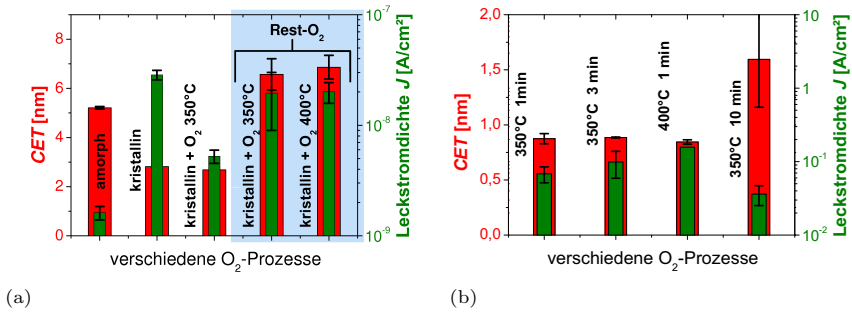


Abbildung 4.40: Auswirkung des Ausheilens auf CET und Leckstromdichte des gesputterten, kristallinen $Sr_xZr_{(1-x)}O_y$: Die Kapazität und der Leckstrom wurden jeweils bei einer Spannung von 1 V gemessen. (a) Nach der Kristallisation steigt der Leckstrom an und wird durch einen 350°C O_2 -Prozess wieder reduziert. Die blau hinterlegten Daten zeigen eine Degeneration der Schicht, falls sich während der Kristallisation noch Restsauerstoff im Ofen befindet. (b) Zur Optimierung des Ausheilprozesses wurden die Temperatur und die Prozesslänge variiert.

dichten (grün) von 21 nm dicken Schichten. Noch einmal dargestellt ist die Reduktion der CET bei gleichzeitigem Anstieg der Leckstromdichte nach dem Übergang von der amorphen zur polykristallinen Phase. Durch ein Ausheilverfahren in einer O_2 -Atmosphäre mit einer Temperatur von 350°C konnte erfolgreich eine Reduktion des Leckstromes um ca. 80 % herbeigeführt werden, während die Kapazität nahe zu unverändert blieb. Dieses Ausheilen fand direkt im Anschluss an die Kristallisation innerhalb eines Rezeptflusses, wie er in Abbildung 3.10 beschrieben ist, statt. Die hellblau hinterlegten Messdaten repräsentieren zwei erfolglose Beispiele, deren Leckstrom kaum verbessert wurde und zusätzlich die CET sogar im Vergleich zum amorphen Material anstieg. Prinzipiell unterschied sich der Prozessfluss dieser Proben nicht von dem des vorher genannten. Der entscheidende Unterschied liegt in der Vorkonditionierung des Ofens. Während vor den beiden kristallisierten Proben mit niedriger CET der Ofen mit einem reinen N_2 -Prozess konditioniert wurde, waren es im Falle der hellblau hinterlegten jeweils ein kombinierter Kristallisations- und O_2 -Ausheilprozess. Ein noch in der Kammer befindlicher Restsauerstoff führte während des Kristallisationsschrittes bei 700°C zu einer Degradation der CET . Vermutlich handelte es sich um eine Oxidation der Bodenelektrode und eine damit verbundene Kapazitätserhöhung. Dies sei hier erwähnt, um die bereits im Zusammenhang mit ZrO_2 getätigte Aussage zu bekräftigen, dass eine

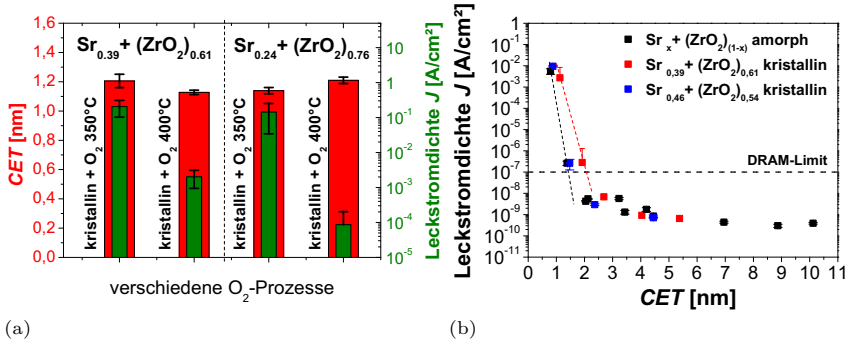


Abbildung 4.41: Ausheilen von kristallinem $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$: (a) CET und Leckstromdichten verschiedener Stöchiometrien: Sowohl für $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$, welches nur die ZrO_2 - ($x = 0,24$), als auch solches, dass nur die SrZrO_3 -Phase ($x = 0,39$) aufweist, konnten die Ausheilprozesse erfolgreich optimiert werden. (b) Leckstromdichte- CET -Diagramm verschiedener Stöchiometrien. Mit $x = 0,46$ konnten dem Amorphen ähnliche CET erreicht werden.

Kristallisation und ein Ausheilen in O_2 nicht simultan stattfinden können. Die Optimierung des Ausheilrezeptes wurde an 8 nm dünnen Schichten mit höheren Leckströmen durchgeführt. Hierbei wurden sowohl Temperatur als auch die Prozessdauer variiert. Eine Auswahl ist in Abbildung 4.40 (b) dargestellt. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Temperatur von 350°C in einer reinen O_2 -Atmosphäre für eine Dauer von einer Minute erreicht. Ähnliche Optimierungsverfahren wurden ebenfalls für $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$, welches jeweils ausschließlich in die ZrO_2 - oder SrZrO_3 -Phase kristallisiert, durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass im Vergleich zu $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ etwas höhere Temperaturen von 400°C die besten Resultate lieferten (siehe Abbildung 4.41 (a)). Zusätzlich zeigte sich, dass die Stöchiometrie ebenfalls einen Einfluss besitzt (siehe Abbildung 4.41 (b)). Während $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ mit $x = 0,46$ im kristallinen Zustand völlig gleichwertig zum amorphen ist, besitzt kristallines $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ mit $x = 0,39$ eine größere CET am DRAM-Limit.

Durch die Optimierung der Ausheilprozeduren konnte für gesputtertes SrZrO_3 die kleinste erreichte CET unter Einhaltung des DRAM-Limits auf 1,6 nm reduziert werden, wobei die Leckstromdichten mit $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ sich deutlich unter dem selbigen bewegen. Das bedeutet durch die Kristallisation und anschließendem Ausheilen konnte ein Gewinn in der CET mit gleichzeitigem Blick auf die Leckströme erzielt werden. Mit $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten, deren Stö-

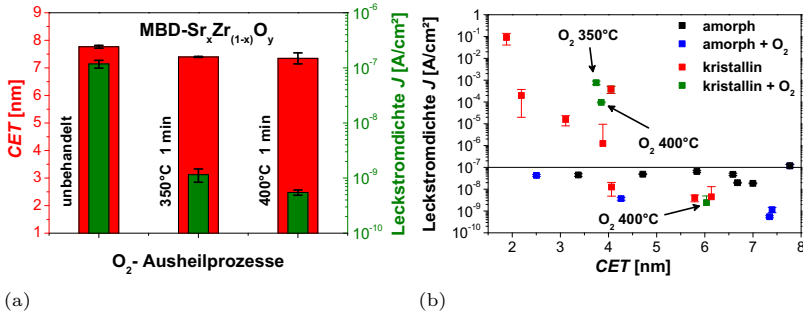


Abbildung 4.42: Anpassung der Ausheilprozeduren an $\text{MBD-Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$: (a) CET und Leckstromdichten von amorphen $\text{MBD-Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ vor und nach dem Ausheilen. Die Ausheilung ist mit einer etwas höheren Temperatur von 400°C ohne Zerstörung der Schicht möglich. (b) Leckstromdichte- CET -Diagramm. Durch das erfolgreiche Übertragen der Ausheilrezepte auf amorphe $\text{MBD-Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schichten konnten deren Leckstromdichten auf das Niveau des gesputterten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ gesenkt werden. Kristallisiertes $\text{MBD-Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ weist für CET kleiner 4 nm deutlich höhere Leckstromdichten als amorphes auf, welche durch nachträgliches Ausheilen nicht gesenkt werden konnten.

chimetrie 46 % Sr und 54 % Zr betrug, wurde eine CET von 1,5 nm erreicht. Die Leckstromdichte belief sich auf $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Hierbei konnte ebenfalls durch das Ausheilen eine deutliche Verbesserung der Leckströme erzielt werden.

Der am ZrO_2 bereits angewendeten Vorgehensweise folgend, wurden nach dem erfolgreichen Testen der verschiedenen Ausheilverfahren an gesputterten Schichten Versuche durchgeführt, diese Verfahren auf $\text{MBD-Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ zu übertragen. Die amorphen Schichten wiesen im Vergleich zu gesputtertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$, besonders für größere Schichtdicken mit CET -Werten höher als 4 nm, um ca. eine Größenordnung höhere Leckstromdichten auf. Durch Anwenden eines angepassten O_2 -Ausheilrezeptes (siehe Abbildung 4.42(a)) mit einer Temperatur von 400°C für 1 min in einer reinen O_2 -Atmosphäre konnten die Leckstromdichten des amorphen $\text{MBD-Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ (siehe blaue Datenpunkte in Teilbild (b)) auf das Niveau des gesputterten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ gesenkt werden (vgl. Abbildung 4.36 (a)). Das bedeutet MBD-SrZrO_3 und gesputtertes SrZrO_3 sind im amorphen Zustand bezüglich CET bzw. Dielektrizitätszahl und Leckstromdichten gleichwertig.

Die Kristallisation von $\text{MBD-Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ ging besonders bei dünnen Schichten und entsprechend kleiner CET unter 4 nm mit einem starken Anstieg der

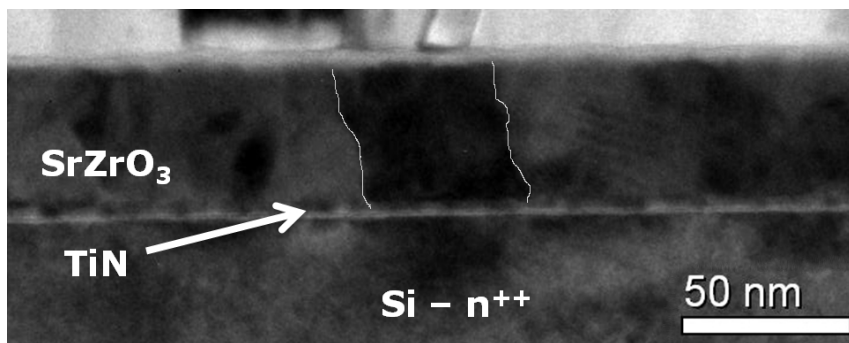


Abbildung 4.43: TEM-Aufnahme des kristallinen MBD-Sr_xZr_(1-x)O_y. Die Kristallite besitzen eine lateralen Ausdehnung von weniger als 50 nm und reichen von der TiN-Bodenelektroden bis zur Oberfläche des Dielektrikums. (Die weißen Linien sind nachträglich eingezeichnet worden, um den Kristallit deutlicher hervorzuheben. Die Aufnahme wurde von Thomas Gemming, IFW Dresden, getätigt.)

Leckstromdichte einher. Dieses Verhalten ähnelt dem der Kristallisation von gesputtertem Sr_xZr_(1-x)O_y. Dort wurden entstehende Leckstrompfade an den Korngrenzen der Kristallite als Ursache mittels C-AFM identifiziert. Diese Untersuchungen wurden ebenfalls an MBD-SrZrO₃ durchgeführt. Die TEM-Aufnahme einer kristallisierten Probe in Abbildung 4.43 zeigt auch hier verlaufene Korngrenzen von der Oberfläche bis zur TiN-Bodenelektrode. Jedoch ist die laterale Ausdehnung der Kristallite kleiner als 50 nm. Allerdings können diese in AFM-Bildern nicht so klar abgebildet werden, wie es bei den gesputterten Proben der Fall war, da der Spitzenradius der verwendeten C-AFM-Spitzen typischerweise 10 bis 15 nm beträgt (vgl. Abschnitt 3.5.1). In Abbildung 4.44 (c) ist die AFM-Aufnahme der Oberfläche einer kristallisierten MBD-SrZrO₃-Schicht dargestellt. Die beobachteten Strukturen sind wie erwartet wesentlich kleiner als die der gesputterten Schichten und lassen sich nicht direkt den, durch TEM beobachteten, Kristalliten zuordnen. In Abbildung 4.44 (b) ist die lokale Leckstromkarte der amorphen Schicht dargestellt, während sich links daneben (a) die zugehörige Topographieaufnahme befindet. Die Abtastrichtung war hier von unten nach oben. Die an der Spitze angelegte Spannung wurde sukzessive erhöht. Bis ungefähr zur Hälfte des Bildes wurden keine Leckströme gemessen. Jedoch ab einer Spannung von -11 V setzte ein Strom ein, welcher an der dunkleren Einfärbung des Bildes in der oberen Hälfte erkennbar ist. Die gesamte obere Hälfte ist nahezu gleichmäßig eingefärbt, das heißt die Schicht leitet den Strom ebenso gleichmäßig. Es zeichneten sich keine Schwachstellen aus, an denen die

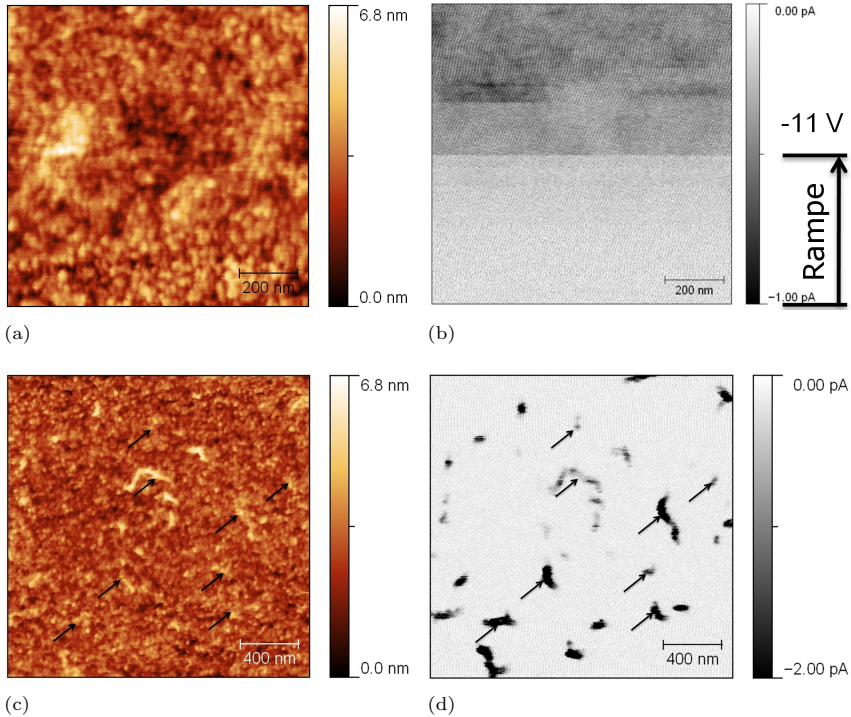


Abbildung 4.44: C-AFM-Messungen an MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$, analog zu den C-AFM-Daten in Abbildung 4.39 befinden sich auf der linken Seite (orange eingefärbt) die Topographie-Aufnahmen und rechts (grau eingefärbt) die zugehörigen Leckstromkarten: (a) und (b), nach einem sukzessiven Erhöhen der Spannung während der Bildaufnahme setzt ab -11 V ein flächiges Leiten der gesamten amorphen Schicht ein. (c) und (d), bei einer Spannung von -8,5 V setzten in der kristallinen Schicht punktuelle Leckströme ein. Die schwarzen Pfeile dienen als Hilfe die leitenden Stellen der Topographie zuzuordnen. Die C-AFM-Messungen wurden mit der Hilfe des Namlab-Kollegen Dominik Martin angefertigt.

Ströme besonders stark fließen. Ganz verschieden dazu ist das Strombild einer kristallisierten Schicht (siehe Abbildung 4.44 (d)). Bei einer angelegten Spannung von -8,5 V wird kein flächiger Stromfluss detektiert, jedoch weisen einzelne Stelle einen besonders hohen Leckstrom auf. Das bedeutet, der Leckstrom durch diese Schicht fließt an einzelnen Schwachpunkten. Es sind keine Korngrenzen im Topographiebild sichtbar, denen diese zugeordnet werden können. Dennoch liegt die Vermutung nahe, dass die Leckströme in MBD-SrZrO₃ wie auch schon die der gesputterten Schichten an den Korngrenzen der Kristallite fließen.

Nach der Identifizierung von einzelnen Schwachpunkten als maßgeblicher Pfad der Leckströme war der nächste Schritt ebenfalls das Ausheilen der kristallisierten Schichten auf MBD-SrZrO₃ zu übertragen. Die Ergebnisse der thermischen Nachbehandlung mit Sauerstoff sind in Abbildung 4.42 grün dargestellt. Es zeigte sich, dass diese Versuche erfolglos blieben. Das wiederum bedeutet, dass die Reduktion der CET und die damit verbundene Erhöhung der Dielektrizitätszahl infolge einer Kristallisation durch die steigenden Leckströme (rote Datenpunkte) überkompensiert werden und im Endeffekt schlechtere Werte erzielt werden als durch amorphes MBD-SrZrO₃ (schwarze bzw. blaue Datenpunkte) möglich sind.

4.2.5 Bestimmung der kristallinen Phase und Gitterparameter des SrZrO₃

In Unterabschnitt 4.1.5 wurden die auftretenden kristallinen Phasen des ZrO₂ genauer untersucht und deren Gitterparameter bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die gemessenen GID-Spektren mit Hilfe des Rietveltprogramms *MAUD* (Lutterotti 2011) simuliert. Gleiches soll hier an SrZrO₃ wiederholt werden. An ZrO₂ wurde gezeigt, dass in dünnen Schichten Hochtemperaturphasen auch bei Raumtemperatur stabil auftreten können. Deshalb wurden an SrZrO₃, die im Volumenmaterial bei Raumtemperatur stabile orthorhombische Phase und die kubische Hochtemperaturphase betrachtet. Die erwarteten Reflexe der Phasen wurden bereits im Unterabschnitt 2.1.2 vorgestellt. Dort wurde deutlich gemacht, dass eine Unterscheidung der beiden Phasen sehr schwierig ist. Die Gitterparameter sind nur geringfügig verschieden, sodass die Hauptreflexe der perowskitischen Grundstruktur sehr dicht beieinander liegen. Durch die Verzerrung des kubischen Gitters in Richtung des orthorhombischen findet eine Aufspaltung der Peaks statt. Jedoch ist diese so minimal, dass deren Auflösung mit dem zur Verfügung stehende Röntgendiffraktometer nicht möglich war. Aus diesem Grund kann man die orthorhombischen Phasen nur anhand von Neben-

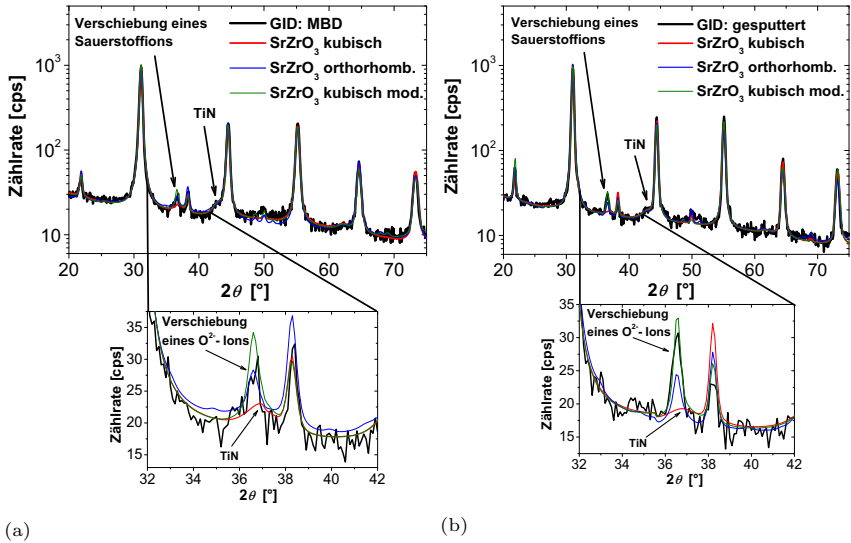


Abbildung 4.45: Gemessene GID-Spektren (schwarz) von $SrZrO_3$ inklusive der Simulationen: (a) MBD- $SrZrO_3$ (40 nm) und (b) gesputtertes $SrZrO_3$ (42 nm). Die Spektren konnten mit *MAUD* (Lutterotti 2011) sowohl unter der Annahme einer kubischen (rot) als auch einer orthorhombischen (blau) Phase sehr gut wiedergegeben werden. Ein, in der kubischen Phase abwesender, Peak bei $2\theta = 36,6^\circ$ kann durch eine Verschiebung der O^{2-} -Ionen reproduziert werden (kubisch mod., grün).

peaks identifizieren, die ausschließlich in dieser Phase auftreten. Diese Peaks sind jedoch sehr intensitätsschwach, weshalb zu dieser Untersuchung besonders dicke, kristalline Schichten herangezogen wurden. Daraus Rückschlüsse auf dünnere Schichten zu ziehen ist durchaus legitim, da im Unterabschnitt 4.2.3 gezeigt wurde, dass die GID-Spektren für die untersuchten Proben mit variierender Schichtdicke sich nur in der Intensität ändern (vgl. Abbildung 4.35) und demzufolge die Phase konstant bleibt.

In Abbildung 4.45 sind die Ergebnisse der Simulationen (farbig) gemeinsam mit den Messergebnissen (schwarz) für eine 40 nm dicke MBD- $SrZrO_3$ -Schicht (a) und eine 42 nm dicke, gesputterte $SrZrO_3$ -Schicht (b) dargestellt. Nach einer Anpassung der Gitterparameter (siehe Tabelle 4.5) geben die Spektren, die sowohl auf Grundlage der kubischen als auch der orthorhombischen Phase errechnet wurden, die Messdaten sehr gut wieder. Hierbei wurde von *MAUD* das orthor-

Tabelle 4.5: Die Gitterkonstanten und Kristallitgrößen von kristallisiertem MBD- (42 nm) und gesputtertem SrZrO_3 (45 nm), ermittelt mit *MAUD* (Lutterotti 2011): Die Parameter der orthorhombischen Phase wurden soweit verändert, dass dieses Gitter ebenfalls nahezu kubisch ist.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Kristallitgröße [nm]
MBD- SrZrO_3				
orthorhombisch	4,099	4,091	4,089	35
kubisch	4,092	4,092	4,092	37
gesputtertes SrZrO_3				
orthorhombisch	4,099	4,098	4,098	48
kubisch	4,097	4,097	4,097	54

hombische Gitter jedoch soweit verschoben, dass es fast identisch zum kubischen ist. Das legt die Vermutung nahe, dass es sich tatsächlich um die kubische Phase handelt. Allerdings ist in den Messdaten ein Peak bei $2\theta = 36,6^\circ$ vorhanden, der durch diese nicht wiedergegeben werden kann, aber Teil der orthorhombischen bzw. tetragonalen (vgl. Unterabschnitt 2.1.2) ist. Wahrscheinlich wird dieser durch die Verschiebung eines Sauerstoffions in der atomaren Basis im Vergleich zur kubischen hervorgerufen. An dieser Stelle ist Vorsicht geboten, da auch die TiN-Bodenelektrode bei einem Winkel 2θ von ca. $36,7^\circ$ einen Reflex besitzt. Nach einem Blick auf die Spektren der amorphen Schichten derselben Proben in den Abbildungen 4.25 und 4.27 wird klar, dass dieser vernachlässigbar klein ist. Das bedeutet, der Peak stammt hauptsächlich von der SrZrO_3 -Phase. Um die Hypothese der Sauerstoffverschiebung zu prüfen, wurde ein tetragonales Gitter mit der Raumgruppe $I4/mcm$ verwendet und die Gitterkonstanten für die MBD-Schicht auf $a = 5,787 \text{ Å}$ und $c = 8,184 \text{ Å}$ und für die gesputterte Schicht auf $a = 5,794 \text{ Å}$ und $c = 8,194 \text{ Å}$ gesetzt. Die Positionen der Atome in der Basis sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Setzt man das Sauerstoffion O4 auf die Position $x = 0,25$, $y = 0,75$ und $z = 0$, dann würden die resultierenden Kristallstrukturen genau den kubischen mit den Gitterkonstanten $a = 4,092$ bzw. $a = 4,097$ entsprechen. Lässt man deren Spektren berechnen, geben sie genau die rot dargestellten der kubischen Gitter in Abbildung 4.45 ohne Anwesenheit des Peaks bei $2\theta = 36,6^\circ$ wieder. Verschiebt man nun das O3-Ion leicht in der $(0,0,1)$ -Ebene (vgl. Abbildung 4.46) ist im berechneten Spektrum (grün) ein Reflex bei $2\theta = 36,6^\circ$ zu sehen, analog zum gemessenen Peak. Diese Verschie-

Tabelle 4.6: Atompositionen in der Einheitszelle des simulierten, modifizierten kubischen Gitter: Als Grundlage wurde ein tetragonales Gitter der Raumgruppe I4/mcm mit den Gitterkonstanten $a = 5,794 \text{ \AA}$ und $c = 8,194 \text{ \AA}$ bzw. $a = 5,787 \text{ \AA}$ und $c = 8,184 \text{ \AA}$ gewählt. Dies entspricht einem kubischen Gitter mit der Gitterkonstante $a = 4,097 \text{ \AA}$ bzw. $a = 4,092 \text{ \AA}$.

Atome	x	y	z
Sr1	0	0,5	0,25
Zr2	0	0	0
O3	0	0	0,25
O4	0,32	0,82	0

bung entspricht einer Drehung des Sauerstoffoktaeders um die c-Achse (siehe Abbildung 4.46 (b)) analog zur im Unterabschnitt 2.1.2 besprochenen tetragonalen Phase. Folglich entsprechen die Gitterkonstanten denen eines kubischen Gitters, jedoch ist mindestens ein Sauerstoffion der Basis ähnlich dem der orthorhombischen oder tetragonalen Phase verschoben. Eine Unterscheidung zwischen tetragonaler oder orthorhombischer Phase ist anhand dieser Messungen nicht möglich. Aus den Daten der Tabelle 4.5 folgt, dass durch beide Methoden Schichten mit sehr ähnlichen Kristallstrukturen erzeugt werden können. Wesentliche Unterschiede ergeben sich nur in der Kristallitgröße. Die ermittelten Kristallitgrößen spiegeln im Falle der MBE-Schichten die Beobachtung aus den TEM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 4.43 im Unterabschnitt 4.2.4) wieder. Die Kristallite des gesputterten $SrZrO_3$ sind in den in Abbildung 4.38 dargestellten TEM- und REM-Aufnahmen mit mehreren hundert Nanometern wesentlich größer als hier angegeben. Dies liegt darin begründet, dass die Kristallitgröße aus der Halbwertsbreite der Peaks berechnet wird, welche bei streifendem Einfall der Röntgenstrahlen und solch großen Kristalliten durch die Schichtdicke bestimmt wird, da sie die Größe der reflektierenden Netzebenen limitiert.

Auf eine Simulation des $Sr_x + (ZrO_2)_{(1-x)}$, welches ausschließlich die $SrZrO_3$ -Phase besitzt wurde verzichtet, da einerseits die in Unterabschnitt 4.2.3 bereits erwähnte, scheinbare Texturierung der Schichten zu erheblichen Problemen während der Simulation des Spektrums mit MAUD führt und andererseits die Positionen der Peaks sehr gut mit denen des vom stöchiometrischen Target gesputterten $SrZrO_3$ übereinstimmen und so kein weiterer Erkenntnisgewinn erzielt werden kann.

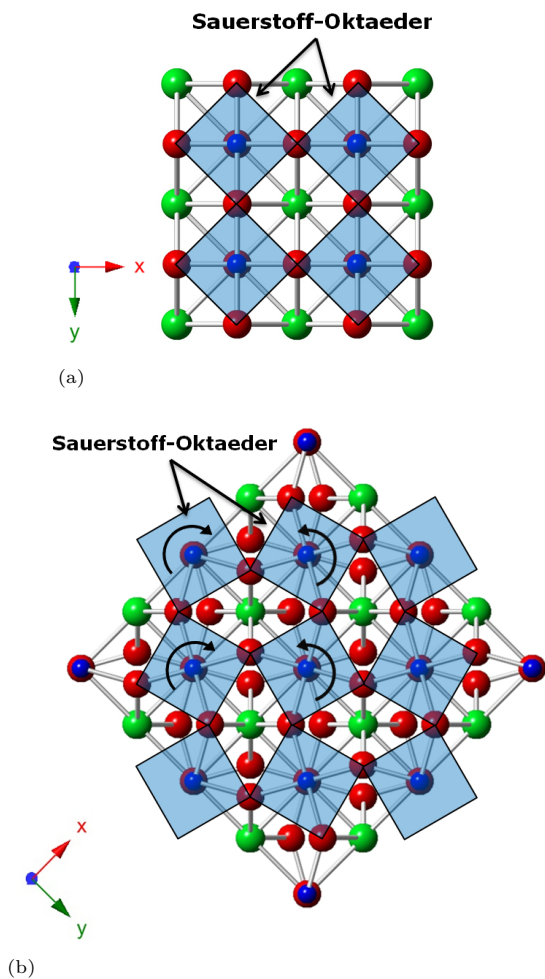


Abbildung 4.46: Die Kristallstrukturen des kubischen (a) und des modifizierten kubischen SrZrO_3 (b): Die Sr-Ionen sind grün, die Zr-Ionen blau und die O-Ionen rot dargestellt. Der Blick ist in $[001]$ -Richtung. Die O3-Ionen befinden sich jeweils unter den blauen Zr-Ionen, wobei es sich bei den anderen roten um die O4-Ionen handelt. Die Sauerstoffoktaeder sind hellblau hinterlegt. Die Rotation der Oktaeder der modifizierten Phase um die $[001]$ -Achse ist in Teilbild (b) durch Pfeile angedeutet.

4.2.6 Zusammenfassung SrZrO_3

Im diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass es möglich ist SrZrO_3 sowohl mit der MBD als auch durch Sputtern eines oxidischen Targets herzustellen. Eine der größten Hürden gleich zu Beginn der Experimentalreihen war eine Kohlenstoffkontamination im resultierenden Dielektrikum, welches durch MBD gewachsen wurde. Durch die erfolgreiche Beseitigung des Kohlenstoffs konnten zum einen die Leckströme reduziert und zum anderen die Dielektrizitätszahl des amorphen SrZrO_3 auf 17,9 erhöht werden (vgl. Abbildung 4.26). SrZrO_3 -Proben, die durch das Sputtern eines stöchiometrischen SrZrO_3 -Targets hergestellt wurden, besitzen eine nahezu identische Dielektrizitätszahl von 18,5. Insgesamt sind die Dielektrizitätszahlen etwas niedriger als die in der Literatur für amorphes SrZrO_3 berichteten ($\epsilon_r = 22$ bis 27), welche mittels MOD (Chen et al. 2003), PLD (Lu et al. 2003) und „Sol-Gel“-Verfahren (Ling et al. 2002) abgeschieden wurden. An den in dieser Arbeit diskutierten Proben beider Depositionsmethoden konnte nach der Abscheidung weder eine Zwischenschicht zwischen TiN und Dielektrikum noch eine kristalline Phase festgestellt werden. Die Leckstromdichten des MBD- SrZrO_3 sind direkt nach der Abscheidung für Schichten mit einer CET größer als 4 nm um etwa eine Größenordnung höher als die der gesputterten. Durch einen 1-minütigen O_2 -Ausheilschritt bei 400°C konnten die Leckstromdichten auf das Niveau der gesputterten Schichten abgesenkt werden. Eine Anwendung verschiedenster Ausheilprozesse an amorphen, gesputterten SrZrO_3 -Schichten zeigte auf die ohnehin schon niedrigen Leckströme keinerlei positive Effekte. Demzufolge sind das amorphe MBD- SrZrO_3 und gesputterte SrZrO_3 völlig gleichwertig.

Die Kristallisationstemperatur des SrZrO_3 liegt abhängig von der Schichtdicke im Bereich von 600°C bis 700°C und ist für gesputtertes SrZrO_3 um mindestens 40°C geringer als für MBD- SrZrO_3 bei einer Schichtdicke von 19 nm. Andere Gruppen veröffentlichten experimentelle Werte im Bereich von 550°C und 600°C für SrZrO_3 -Pulver (Cavalcante et al. 2007) und Schichten mit Dicken von mehr als 100 nm (Chen et al. 2003), welche leicht unter den hier gezeigten liegen und so völlig konform mit der hier gezeigten Schichtdickenabhängigkeit der Kristallisationstemperatur gehen. Die resultierenden Dielektrizitätszahlen der kristallisierten Dielektrika sind mit $\epsilon_r = 28$ für MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ und $\epsilon_r = 31$ für gesputtertes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ erneut nah beieinander. Diese entsprechen dem ϵ_r , welches Yamaguchi et al. (1980) für kubisches SrZrO_3 mit einem Mikrowellenresonator an gesintertem SrZrO_3 feststellte. Tang et al. (2009) konnte mit 240 nm dicken SrZrO_3 , welches durch MOD erzeugt wurde, etwas höhere Werte von $\epsilon_r = 33$ bis 48 erreichen. Ebenso sind die von Kersch und Fischer

(2009) errechneten Dielektrizitätszahlen ($\epsilon_r = 39$ bis 60) für Volumenmaterial höher als die hier gezeigten. Sowohl MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ als auch gesputtertes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ kristallisierten unabhängig von der Schichtdicke in ein kubisches Gitter, dessen atomare Basis im Vergleich zur klassischen kubischen Hochtemperaturphase (vgl. Unterabschnitt 2.1.2) eine Verschiebung der Sauerstoffionen besitzt.

Durch C-AFM-Untersuchungen wurde festgestellt, dass die erhöhten Leckströme nach der Kristallisation an punktuellen Schwachstellen fließen, während amorphe Schichten ein flächiges Leiten des Stromes aufwiesen. In gesputterten Schichten waren die Kristallite groß genug, um sie mit AFM sichtbar zu machen und die punktuellen Ströme den Korngrenzen zuzuordnen. Durch einen 1-minütigen 400°C O_2 -Prozess konnten die Leckstromdichten der gesputterten SrZrO_3 erfolgreich reduziert werden, sodass eine Reduktion der CET im Vergleich zum amorphen Material mit Blick auf das Leckstromlimit von $1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ erreicht werden konnte (siehe Abbildung 4.47). Für MBD- SrZrO_3 blieben die Ausheilversuche erfolglos, was dazu führte, dass mit amorphen Schichten eine geringere CET erreicht wurde als mit kristallinen. Dies ist der größte Unterschied zwischen MBD- und gesputterten Schichten.

Mittels RFA wurde die Stöchiometrie der MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schichten auf $x = (0,460 \pm 0,022)$ und der gesputterten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schichten auf $x = (0,488 \pm 0,010)$ bestimmt. Durch die Schwierigkeit der Stöchiometriekontrolle mit den für diese Arbeit gewählten MBD-Quellen getrieben, wurde eine Verbesserung der Kontrolle durch das gleichzeitige Sputtern eines ZrO_2 - und eines Sr -Targets angestrebt. Da die Rate des metallischen Sr deutlich größer als die des ZrO_2 ist, musste anhand eines zeitweisen Schließens des Shutters der Sr -Quelle deren Rate künstlich gesenkt werden. Dies führte zu einer nicht vermeidbaren Veränderung der Sputterbedingungen, wodurch die Stöchiometriekontrolle an zusätzlicher Komplexität gewann (vgl. Abbildung 4.29). Anhand von Kalibrierkurven konnte sie dennoch gewährleistet werden, wobei die möglichen einstellbaren Stöchiometrien von den Shutterschaltzeiten abhängen. Da sie bei der hier verwendeten Anlage mit einer Genauigkeit von 1 s einstellbar sind, sind die möglichen Stöchiometrien besonders im Bereich kurzer Verschlussdauer (siehe Abbildung 4.29 (a)) aufgrund der Steilheit der Kalibrierkurve begrenzt.

Schon die Wahl der Ausgangsmaterialien legt die Vermutung nahe, dass ein Sauerstoffdefizit in den resultierenden Schichten vorliegt, welches zu einem erhöhten Leckstrom führt (vgl. Abbildung 4.28). Durch einen nachträglichen 5-minütigen O_2 -Ausheilprozess bei 400°C konnten die Leckströme der amorphen $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten (siehe Abbildung 4.47 grüne Datenpunkte) noch unter die des amorphen SrZrO_3 (schwarz) gesenkt werden. Die Dielektrizitätszahl des $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ ($x = 0,39$) ist mit $\epsilon_r = 19,5$ dem des amorphen

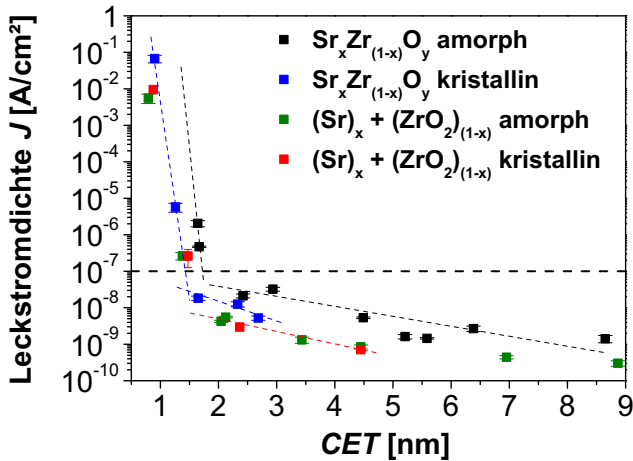


Abbildung 4.47: Vergleich der Leckstromdichten in Abhängigkeit von der CET des gesputterten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ und $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$: Die gestrichelten Hilfslinien dienen der Visualisierung der Trends. Mit kristallinem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ und amorphen bzw. kristallinem $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ ($x = 0,46$) konnten die besten Ergebnisse erzielt werden. Die interpolierten Daten der CET sind anhand gestrichelter Hilfslinien wie im Beispiel der Abbildung 4.21 ermittelt worden.

$\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ sehr ähnlich. Aufgrund dieser geringen Leckströme können mit amorphen $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ ähnlich niedrige CET-Werte erreicht werden, wie sie mit kristallinem SrZrO_3 möglich sind. Ebenfalls wurden weder Hinweise auf eine Zwischenschicht zwischen dem TiN und dem Dielektrikum noch eine kristalline Phase in den, nach der Abscheidung ausgeheilten, Schichten gefunden. $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ mit Stöchiometrien $x > 0,5$ zeigt ein deutlich sichtbares hygroskopisches Verhalten, welches eine Untersuchung von überstöchiometrischen (bezüglich Sr) Schichten verhinderte. Besitzen die Schichten eine Stöchiometrie von $x \approx 0,5$ sind diese leicht hygroskopisch. Sie können jedoch mittels des oben angesprochenen Ausheilschrittes stabilisiert werden.

Das Kristallisationsverhalten ist stark von der Stöchiometrie abhängig. Bis zu einem Sr-Gehalt von $x = 0,24$ kristallisiert $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ ausschließlich in eine polykristalline, kubische ZrO_2 -Phase mit willkürlicher Orientierung. Besonders auffällig hierbei ist, dass die Kristallisationstemperatur des ZrO_2 von 350°C auf über 600°C angehoben und die kubische Phase unabhängig von der Schichtdicke stabilisiert wurde. Das heißt, die monokline Phase wird selbst in dicken Schichten unterdrückt. Wird der Sr-Gehalt erhöht, bildet sich ab einen

Anteil von ca. $x = 0,28$ neben der ZrO_2 -Phase eine möglicherweise texturierte SrZrO_3 -Phase aus, deren Anteil mit steigendem x zunimmt bis die ZrO_2 -Phase ab $x = 0,36$ gänzlich verschwindet und allein die SrZrO_3 -Phase zurück bleibt. Neben einem generellen Anstieg der Kristallisation findet in diesem Bereich der Stöchiometrie eine allmähliche Kristallisation statt, welche bei einer Temperatur von 700°C erst teilweise erfolgt und bei 800°C vollständig abgeschlossen ist. Beträgt die Stöchiometrie $x = 0,46$ und mehr sinkt die Kristallisationstemperatur wieder vergleichbar zu MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ und gesputtertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ unter 700°C . Die Präsenz der Mischphase scheint energetisch ungünstig zu sein und die Kristallisation zu behindern. Elektrisch gesehen zeichnet sich ein ansteigender Trend der Dielektrizitätszahl mit steigendem Sr-Gehalt ab, welche sich ab einem $x = 0,38$ bei einem Wert von ca. 30 stabilisiert. Nach einer erfolgreichen Optimierung des O_2 -Ausheilprozesses zu 400°C für 1 Minute im Anschluss an die Kristallisierung sind die erreichbaren minimalen CET-Werte vergleichbar zu denen des amorphen $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ und des kristallinen, gesputterten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ (siehe Abbildung 4.47). Daraus folgen zwei Schlussfolgerungen. Erstens ist es mittels gleichzeitigem Sputtern eines Sr- und ZrO_2 -Targets möglich SrZrO_3 herzustellen, das völlig gleichwertig zu dem ist, welches mit Hilfe eines stöchiometrischen Targets hergestellt wurde. Zweitens ist $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ unter Variation seiner Stöchiometrie in der Nähe von $x = 0,5$ sehr tolerant bezüglich seiner kristallographischen und elektrischen Eigenschaften. Das heißt ein zukünftiger, industrieller Herstellungsprozess ist weniger aufwendig, da höhere Prozesstoleranzen erlaubt sind. In Tabelle Tabelle 4.7 sind noch einmal die wichtigsten Parameter zum hergestellten SrZrO_3 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Eigenschaften des hergestellten $SrZrO_3$ nach dem Ausheilen (amorph) bzw. nach der Kristallisation und dem Ausheilen (kristallin). Die Dielektrizitätszahl ϵ_r wurde aus Schichtdickenserien ermittelt. *Phasen* beschreibt die auftretenden Kristallstrukturen. Die minimale *CET* steht für die dünnsten Schichten, die dem DRAM-Limit einer Leckstromdichte von $1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ genügen. Hierbei steht *gemessen* für tatsächlich an Proben gemessene Werte und *interpoliert* für Werte die aus den Leckstromdichte-CET-Diagramm Abbildung 4.47 ermittelt wurden.

Material	ϵ_r	Phasen	min. <i>CET</i> im DRAM-Limit (gemessen) (interpoliert)	
MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$				
amorph	17,9 ± 0,6	amorph	2,5 nm	1,9 nm
kristallin	27,7 ± 2,9	kubisch + ver- schobene O^{2-}	4,1 nm	-
gesputtertes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$				
amorph	18,5 ± 0,8	amorph	2,4 nm	1,7 nm
kristallin	30,9 ± 0,8	kubisch + ver- schobene O^{2-}	1,6 nm	1,4 nm
gesputtertes $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$				
amorph	19,5 ± 0,6	amorph	2,0 nm	1,4 nm
kristallin	31,2 ± 0,6	kubisch/or- thorhombisch	2,4 nm	1,5 nm

5 Zusammenfassung und Ausblick

Nachdem die Gesamtheit der, im Rahmen dieser Arbeit getätigten, Experimente und deren Ergebnisse dargelegt und die beobachteten Effekte diskutiert wurden, sollen nun die gezogenen Schlussfolgerungen und wichtigsten Merkmale der hergestellten Materialien ZrO_2 und SrZrO_3 noch einmal zusammenhängend rekapituliert werden. Zusätzlich wird ein Vergleich der Abscheidemethoden, sowie der Materialien untereinander dargestellt.

Das erste wesentliche Ergebnis ist die Validierung der MBD als adäquate Herstellungsmethode von Dünnschicht-Dielektrika mit hohem ϵ_r . Sie zeichnet sich besonders durch die hohe Flexibilität in den abscheidbaren Verbindungen aus, da die Ausgangsmaterialien in elementarer oder oxidischer Form im Vergleich zu beispielsweise ALD-/CVD-Präkursoren einfacher erhältlich sind. Ein essentieller limitierender Faktor hierbei ist der Dampfdruck der zu verdampfenden Elemente und Oxide. Ist dieser besonders niedrig, muss man wie im Falle des ZrO_2 zur Nutzung eines Elektronenstrahlverdampfers übergehen, wodurch die Ratenstabilität eingeschränkt wird. Sie konnte durch den Einsatz einer Quarzmikrowaage verbessert werden, erreicht aber nicht die der Effusionszellen. Für solche Oxide zeichnet sich das Sputtern wiederum durch eine sehr gute Ratenstabilität aus, da dieser Prozess unabhängig vom Dampfdruck ist. Die Flexibilität ist im Verhältnis zur MBD durch die geringere Verfügbarkeit gesinterter Targets limitierter. Die Wachstumsraten beider Methoden sind mit etwa $0,1 \text{ \AA/s}$ sehr gering, weshalb sie für die Herstellung von Schichten mit Dicken größer 150 nm nur begrenzt geeignet sind. Jedoch ist die Schichtdickenkontrolle im Bereich weniger nm sehr gut. Die hier verwendete Sputteranlage bot den Vorteil eines höheren Probendurchsatzes, da sie für 150 mm Wafer konzipiert ist. Dies bedeutete jedoch einen erhöhten experimentellen Aufwand, um eine vertretbare Schichtdickenhomogenität zu gewährleisten. Eine vergleichende Übersicht der beiden Methoden ist in Tabelle 5.1 gegeben.

ZrO_2 konnte durch die MBD sowohl mittels elementaren Zr und einer in-situ-Zugabe molekularen O_2 als auch durch das Verdampfen eines ZrO_2 -Targets hergestellt werden. Die unbehandelten Schichten, deren Ausgangsstoff Zr war, zeigten die Nachteile eines sehr hohen Leckstromes, einer geringen Ausbeute und ei-

Tabelle 5.1: Vergleich der verwendeten Abscheidemethoden bzgl. ihrer Prozesseigenschaften: *Verfügbarkeit der Quellenmaterialien* steht für die Möglichkeit die Ausgangsmaterialien wie Targtes und Verdampfergut von Standardlieferanten zu beziehen. *Flexibilität* beschreibt die Breite der möglichen, abscheidbaren Materialien. *Homogenität* bezieht sich sowohl auf die Schichtdicke als auch die Stöchiometrie.

	Molekularstrahldeposition (MBD)	Kathodenzerstäubung (Sputtern)
Wachstumsraten	sehr niedrig (0,1 Å/s)	sehr niedrig (0,1 Å/s)
Ratenstabilität	sehr gut (Effusionszellen)	mäßig (Elektronenstrahlverdampfer) sehr gut
Verfügbarkeit der Quellenmaterialien	sehr gut	gut
Flexibilität	sehr hoch	hoch
Stöchiometriekontrolle	gut (stufenlos; $\pm 2\%$)	gut (im <i>Shutterbetrieb</i> nicht stufenlos) sehr gut stufenlos ohne <i>Shutterbetrieb</i> ; $\pm 1\%$)
Homogenität	sehr hoch	sehr hoch
Probenanzahl pro Experiment	1 Wafer 3 Zoll oder 40 mm x 40 mm	1 Wafer 150 mm oder 5 Stück 40 mm x 40 mm

ner bereits ab einer Schichtdicke von 20 nm deutlich ausgeprägten Kristallinität, die aus einer Mischung der monoklinen und kubischen/tetragonalen Phase des ZrO_2 bestand. Aufgrund dieser Nachteile und den theoretischen Vorhersagen, dass die monokline ($\epsilon_r = 19,7$) Phase im Vergleich zur kubischen/tetragonalen ($\epsilon_r = 36\text{-}39$) eine niedrige Dielektrizitätszahl besitzt (vgl. Unterabschnitt 2.1.1) wurde auf eine weitere Untersuchung dieses Ansatzes verzichtet und für weitere Experimente ausschließlich das ZrO_2 -Target benutzt. Die Dielektrizitätszahl der unbehandelten Schichten ist $\epsilon_r = 22$ und entspricht somit dem aus der Literatur (Zhao et al. (2005)) bekannten Wert des amorphen ZrO_2 . Obwohl durch TEM-Aufnahmen Nanokristallite auch an dünneren Schichten nachgewiesen wurden, konnte erst ab einer Schichtdicke von 37 nm mit GID die kubische Phase de-

tektiert werden. Auch mit wachsender Schichtdicke ist diese Phase als einzige vertreten. Dies ist ein Hauptunterschied zu gesputtertem ZrO_2 . Hier ist, dem höheren Energieeintrag geschuldet, eine deutlich höhere Kristallinität vorhanden, welche für dünne Schichten aus einer tetragonalen Phase besteht. In Schichten ab einer Dicke größer als 14 nm wird diese von einer, mit zunehmender Schichtdicke stärker werdenden, monoklinen Phase zuerst begleitet und dann deutlich übertroffen. Dies führt zu einer variablen Dielektrizitätszahl, die bis zu einer Dicke von ca. 20 nm, einer Mischung aus amorphem und tetragonalem ZrO_2 entsprechend, $\epsilon_r \approx 24$ beträgt und für dickere Schichten näherungsweise auf den Wert der monoklinen Phase absinkt.

Ein vollständiges Auskristallisieren durch eine nachträgliche thermische Behandlung des MBD- ZrO_2 ereignet sich bei ca. 350°C, während dies in gesputterten Schichten bei geringeren Temperaturen vonstatten geht. Die Mischung der Phasen bleibt erhalten, weshalb die Dielektrizitätszahl analog zu den unbehandelten Proben variiert. Jedoch konnte das ϵ_r der Schichten dünner als 20 nm auf einem dem kristallisierten MBD- ZrO_2 nahezu identischen Wert von 29,6 erhöht werden. Sie ist somit etwas niedriger als die von Rignanese et al. (2001) und Zhao und Vanderbilt (2002) für kubisches ($\epsilon_r \approx 36$) und tetragonales ($\epsilon_r \approx 38$) ZrO_2 berechneten Werte. Die Dielektrizitätszahl und die Phase des kristallisierten MBD- ZrO_2 sind abermals unter Variation der Schichtdicke konstant. Dieses Verhalten kann durch die geringere Kristallitgröße des MBD- ZrO_2 und der damit verbundenen energetischen Benachteiligung der monoklinen Phase erklärt werden (siehe Unterabschnitt 4.1.6, sowie Navrotsky (2005), Pitcher et al. (2005)). Durch die Simulation der GID-Spektren mittels *MAUD* wurde die Phase des MBD- ZrO_2 als kubisch identifiziert. In gesputterten Schichten wurde neben der monoklinen auch die tetragonale Phase festgestellt, wobei sich ebenfalls Hinweise auf einen geringen Anteil einer kubischen Phase erkennen ließen. Demnach findet in gesputtertem ZrO_2 eine unbeabsichtigte Kristallisation in eine Mischung aus Phasen mit niedrigerer und hoher Dielektrizitätszahl statt, während in MBD- ZrO_2 ausschließlich die kubische Phase mit hoher Dielektrizitätszahl erzeugt wurde. Weder TEM-Aufnahmen noch elektrische Messungen lieferten Hinweise auf eine Zwischenschicht zwischen der TiN-Bodenelektrode und dem Dielektrikum in unbehandeltem ZrO_2 bzw. auskristallisierten Schichten.

Die Auswertung der spannungsabhängigen Strommessungen offenbarte Leckstromdichten der unbehandelten, gesputterten Schichten, die im Vergleich zu den MBD- ZrO_2 -Proben um eine Größenordnung höher waren. Durch einen thermischen Ausheilprozess in einer O_2 -Atmosphäre konnten sie deutlich reduziert werden. Diese Ausheilprozedur konnte ebenso erfolgreich auf MBD- ZrO_2 übertragen werden, um so deren Leckstromdichten weiter zu senken. Daraus folgt, dass es nicht zwangsläufig nötig ist, das O_2 -Defizit während des Wachstums

durch Zuführen von molekularen Sauerstoff oder das Anwenden eines Plasmas in der MBD bzw. mittels reaktiven Sputterns zu kompensieren. Man kann dies gleichermaßen nachträglich ex situ erreichen, wodurch der eigentliche Wachstumsprozess erheblich vereinfacht wird. Durch eine nachträgliche Kristallisation der Schichten konnte eine Verbesserung der minimal erreichbaren *CET*, bei gleichzeitiger Erfüllung des DRAM-Leckstromlimits ($1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ bei 1 V), herbeigeführt werden. Dennoch waren, unabhängig ob gesputtert oder mit MBD hergestellt, keine solch starken Auswirkungen durch das Ausheilen erzielt worden, wie es mit unbehandelten Schichten möglich war. Insgesamt gesehen konnte der beste *CET*-Wert von 1,2 nm und $J = 3 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ mit vollständig kristallisiertem, gesputtertem ZrO_2 erreicht werden. Dies ist trotz der Mischphasen in dickeren Schichten möglich, da sich in dem, für die DRAM-Anwendung interessanten, Bereich von Dicken kleiner 10 nm die monokline Phase mit niedrigerer Dielektrizitätszahl nicht ausbildet.

Das zweite untersuchte Dielektrikum war SrZrO_3 . Als Erweiterung des ZrO_2 -basierten Systems wurden die Experimente maßgeblich durch Kersch und Fischer (2009), eine ehemalige Qimonda-interne Forschungsgruppe, angestoßen, welche eine Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 39$ bis 60 theoretisch vorhersagten. Zur Herstellung von SrZrO_3 wurden ebenso die MBD und die Kathodenzerstäubung erfolgreich eingesetzt. Das Benutzen eines stöchiometrischen SrZrO_3 -Targets im Elektronenstrahlverdampfer erwies sich als nicht anwendbar, da zu 98 % nur SrO verdampft wurde. Deshalb wurde ein Ko-Verdampfen eines ZrO_2 -Targets mit der Elektronenkanone und eines SrO-Granulat aus einer Hochtemperatur-Effusionszelle realisiert. Die Stöchiometrie kann durch die Variation der Temperatur der Hochtemperatur-Effusionszelle stufenlos variiert werden, wobei deren Kontrolle hauptsächlich durch die mäßige Ratenstabilität des Elektronenstrahlverdampfers limitiert wird. Sie konnte durch eine Rückkoppelschleife eines Schwingquarzes verbessert werden, aber dennoch betrug die Schwankung der Stöchiometrie $\pm 2 \%$.

Eine bessere Stöchiometriekontrolle wurde für die Sputterdeposition erzielt. Zum einen konnte beim Sputtern eines SrZrO_3 -Targets dessen Stöchiometrie nahezu identisch ($\pm 1,0 \%$) auf die Substrate übertragen werden und somit stöchiometrisches SrZrO_3 als Dünnschicht verwirklicht werden. Zum anderen wurde die Einstellbarkeit der Stöchiometrie durch gleichzeitiges Sputtern eines ZrO_2 - und eines metallischen Sr-Targets etabliert, wobei die Raten der Sputterquellen deutlich stabiler als die des Elektronenstrahlverdampfers der MBD waren. Jedoch war der experimentelle Aufwand höher, weil die Rate des Sr durch zeitweises Schließen des Quellen-Shutters künstlich gesenkt werden musste, wodurch sich die Sputterbedingungen in den Quellen änderten. Da die Zeiten, die

der Shutter geschlossen ist, an der verwendeten Anlage nur auf Sekunden genau eingestellt werden konnten, ist die Variation der Stöchiometrie nicht stufenlos. Dies macht sich besonders bei hohen Sr-Konzentrationen im steilen Abschnitt der Kalibrierkurve bemerkbar (vgl. Abbildung 4.29). Um die nicht zugänglichen Stöchiometrien doch noch zu realisieren, muss man die Sputterraten der Quellen im offenen Zustand und die Zeiten des geöffneten bzw. geschlossenen Shutter verändern, um so die Kalibrierkurve anzupassen.

Beginnt man nun einen geringen Anteil an Sr dem ZrO_2 zuzugeben, ist das resultierende Dielektrikum stark von einem ZrO_2 -Charakter geprägt. Bis zu einem Anteil von $x = 0,24$ bildet das $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ nach der Kristallisation ausschließlich die kubische ZrO_2 -Phase. Interessant ist, dass selbst in Schichten mit größeren Dicken von zum Beispiel 44 nm die monokline ZrO_2 -Phase unterdrückt wird. Das bedeutet, man kann die kubische Phase des ZrO_2 und so deren hohe Dielektrizitätszahl durch „dotieren“ oder, bei solchen Mengen, vielmehr durch Beimischen von Sr stabilisieren und das unkontrollierte Kristallisieren dickerer Schichten in Mischphasen des ZrO_2 verhindern. Bei weiterer Erhöhung des Sr-Gehalts wurde ab $x \approx 0,28$ eine texturierte kubische/orthorhombische SrZrO_3 -Phase beobachtet, deren Anteil mit dem des Sr wächst, bis die ZrO_2 -Phase ab $x \approx 0,36$ gänzlich verschwindet. $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ -Schichten mit einem Sr-Gehalt von $x > 0,5$ waren zu stark hygroskopisch um sie Auswerten zu können. Neben den auftretenden Phasen änderte sich mit dem Sr-Gehalt auch die Kristallisationstemperatur. Die Zugabe von Sr mit $x = 0,19$ bewirkte eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur des ZrO_2 von ca. 350°C auf über 600°C . Das bedeutet, der Temperaturbereich, in dem das ZrO_2 eventuell ungewollt kristallisieren könnte, wurde deutlich erhöht. Folglich ist eine höhere Flexibilität in der Wahl der Prozessschritte und deren Reihenfolge für die Herstellung zukünftiger Bauelemente gegeben. Man kann sozusagen die Kristallisationstemperatur dem geplanten Prozessfluss in einem gewissen Maße anpassen. Liegt der Sr-Gehalt im Bereich der Mischphasen, dann ist die Kristallisation energetisch so ungünstig, dass sie für die SrZrO_3 -Phase im Bereich von 700°C und 750°C liegt und für die ZrO_2 -Phase erst über 750°C beginnt. Beträgt der Gehalt mehr als $x = 0,40$ sinkt die Kristallisationstemperatur wieder, bis sie ab etwa $x > 0,46$ wieder auf einen Wert unter 650°C gefallen ist und sich stabilisiert. Eine genauere Analyse der Diffraktogramme der SrZrO_3 -Phasen der gesputterten und durch MBD hergestellten Schichten ergab, dass es sich um ein Kristallgitter mit kubischen Gitterparametern handelt. Jedoch ist mindestens ein Sauerstoffion der atomaren Basis im Vergleich zur kubischen Phase verschoben. Das heißt, die Sauerstoffoktaeder, welche sich um die Zr-Ionen bilden, sind ähnlich zur tetragonalen Phase um die $(0,0,1)$ -Achse gedreht oder analog zur orthorhombisch zusätzlich leicht in Richtung der $(1,0,0)$ - bzw. der $(0,1,0)$ -Achse geneigt. Allerdings war es nicht

möglich dies mit der verwendeten Laborröntgenquelle zu unterscheiden. Die elektrische Evaluierung zeigte, dass SrZrO_3 , sowohl durch MBD als auch durch Sputtern gewachsen, im amorphen Zustand eine sehr ähnliche Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 18$ bzw. 19 besitzt. Gleichzeitig ist zu beachten, dass eine Kontamination an Kohlenstoff das ϵ_r auf einen Wert von ca. 9 erheblich absenken kann. Das kristallisierte $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ zeigte einen leicht ansteigenden Trend der Dielektrizitätszahl mit steigenden Sr-Gehalt, die sich für $x > 0,4$ auf einen Wert von $\epsilon_r \approx 31$ stabilisierte. Die Extraktion der Dielektrizitätszahl aus den Schichtdickenserien ergab für die gesputterten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schichten einen ähnlichen Wert, wobei der des MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ mit $\epsilon_r = 28$ leicht niedriger ist. Das bedeutet, $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ ist mit Blick auf die Dielektrizitätszahl und die kristalline Phase recht tolerant bzgl. einer Variation der Stöchiometrie. Folglich kann der Aufwand, die Stabilität des Prozesses zu sichern bzw. die Stöchiometrie exakt zu treffen, entsprechend reduziert werden, was wiederum besonders in industrieller Anwendung ein merklicher Kostenfaktor sein kann. Im Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen aus der Literatur bewegt sich das hier gezeigte $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ zwischen dem, von Davies et al. (1999) vorgestellten, Wert für die kubische Phase ($\epsilon_r \approx 16$) und denen, die Kersch und Fischer (2009) für das tetragonale Gitter bzw. die verschiedenen orthorhombischen Phasen ($\epsilon_r = 38$ bis 60) berechnete. Diesen Veröffentlichungen zufolge ist die Dielektrizitätszahl stark von der Kristallstruktur abhängig. Demnach scheint das resultierende Kristallgitter des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ dieser Arbeit einen sehr *kubischen Charakter* zu besitzen, obgleich es die Sauerstoffverschiebung der tetragonalen oder orthorhombischen Phase aufweist. Zusätzlich ist anzumerken, dass sowohl durch elektrische Messungen als auch durch TEM-Aufnahmen weder an MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ noch an gesputtertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ eine Zwischenschicht an der Grenzfläche von Dielektrikum zur TiN-Bodenelektrode nachgewiesen werden konnte.

Analog zum ZrO_2 wurde versucht die Leckströme der $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Schichten durch nachträgliche thermische Behandlungen zu beeinflussen. In umfangreichen Versuchsreihen wurden diese Ausheilprozesse auf die jeweiligen Abscheidensätze angepasst. Hierbei gelang es die Leckstromdichten des amorphen MBD- $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ auf das Niveau des gesputterten $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ abzusenken, während die ohnehin schon sehr niedrigen Leckströme der gesputterten Schichten von jeglichen Ausheilversuchen unbeeindruckt blieben. Das amorphe gesputterte $\text{Sr}_x + (\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$, welches bereits durch den gewählten Abscheidensatz einen Sauerstoffdefizit besitzt, konnte durch ein Ausheilen im Vergleich zum unbehandelten Zustand stark verbessert werden, wodurch die Leckstromdichten auf niedrigere Werte als die des $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ sanken. Im Falle von kristallisierten MBD-Schichten wurden im Vergleich zu amorphen stark gestiegene Leckströme

beobachtet, die mit den Ausheilexperimenten nicht verbessert werden konnten. Dies führte im Endeffekt dazu, dass die hohen Leckströme die gestiegene Dielektrizitätszahl mit Bezug auf die minimal mögliche *CET* kompensierten und die amorphen Schichten des MBD-Sr_xZr_(1-x)O_y bessere Ergebnisse lieferten als die kristallisierten (vgl. Abbildung 4.42). Auf die kristallisierten, gesputterten Schichten hingegen konnten die Ausheilprozesse erfolgreich angewendet werden. Das hatte zur Folge, mit kristallinem Sr_xZr_(1-x)O_y eine Verringerung der *CET* im Vergleich zum amorphen zu erzielen. Dieser Wert ist denen sehr ähnlich, die mit kristallinem und amorphen Sr_x + (ZrO₂)_(1-x) erreicht wurden (vgl. Abbildung 4.47). Das heißt insgesamt kann auch mit dem Ko-Sputterprozess von einem Sr- und ZrO₂-Target SrZrO₃ erzeugt werden.

Bisher wurden SrZrO₃ und ZrO₂ nur getrennt voneinander betrachtet. An dieser Stelle soll nun auf den noch ausstehenden Vergleich der beiden Dielektrika untereinander (siehe Abbildung 5.1) eingegangen werden. Die Leckströme in dünnen kristallinen SrZrO₃-Schichten sind größer als die des kristallinen ZrO₂, weshalb trotz der geringfügig größeren Dielektrizitätszahl des kristallinen SrZrO₃ die minimale, in dieser Arbeit innerhalb des DRAM-Leckstromlimits erreichte, *CET* von 1,2 nm mit gesputtertem ZrO₂ realisiert wurde. Bevorzugt man mit amorphen Materialien zu arbeiten, ist die Dielektrizitätszahl von SrZrO₃ ($\epsilon_r \approx 19$) etwas geringer als die von ZrO₂ ($\epsilon_r \approx 22$), obgleich mit beiden Materialien die minimale erreichte *CET* = 1,4 nm betrug. Hier kann man das SrZrO₃ anwenden, wenn ein Material benötigt wird, welches bis zu einem thermischen Budget von 600°C im amorphen Zustand verharren muss. Durch Variation der Stöchiometrie kann die Kristallisationstemperatur noch weiter auf über 700°C erhöht werden.

Mit diesen Ergebnissen konnten deutlich kleinere *CET* erzielt werden als sie theoretisch mit SiO₂ und Si₃N₄ möglich sind, wodurch man den, von der ITRS vorgegebenen, Werten für zukünftige DRAM-Speicherzellen von *CET* < 0,8 nm (vgl. Kapitel 1) erheblich näher kommt. Dies ist neben den hohen Dielektrizitätszahlen auch auf die Abwesenheit einer Zwischenschicht mit niedriger Dielektrizitätszahl an der Grenzfläche der Dielektrika zu den Elektroden zurückzuführen, weshalb das Potential sowohl von ZrO₂ als auch von SrZrO₃ als alternatives Dielektrikum bestätigt wurde. Jenes Potential der ZrO₂ basierten Materialien wird ebenso in der Literatur unterstrichen. So erreichten zum Beispiel Lupina et al. (2009) mit dem SrZrO₃-ähnlichen BaZrO₃ eine Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r \approx 40$. In Martin et al. (2011) wurde überdies eine *CET* für ZrO₂ von 1,0 nm erzielt. Hierfür wurde unter Anwendung der Atomlagen-Deposition (ALD) die ZrO₂-Schicht durch wenige Atomlagen an Al₂O₃ unterbrochen, so dass ein ZrO₂/Al₂O₃/ZrO₂-Stapel (ZAZ) realisiert werden konnte. Dadurch wird eine Ausbildung von ZrO₂-Kristalliten verhindert, deren Korn-

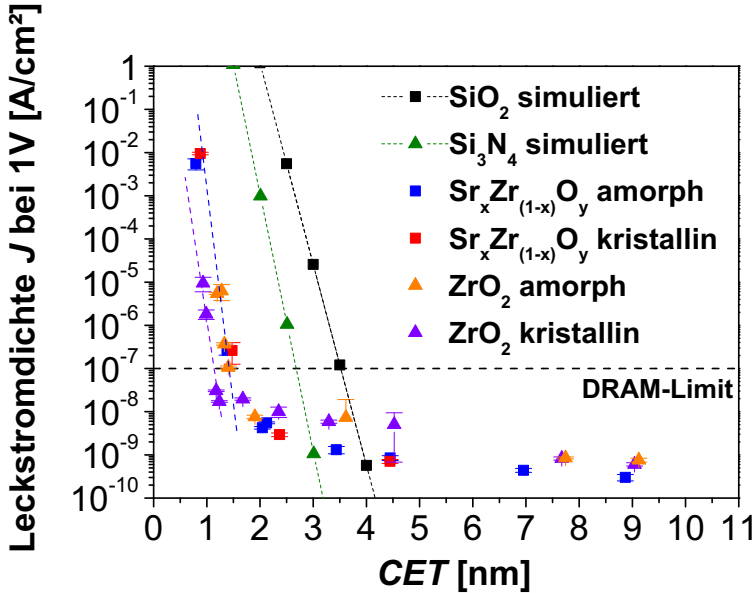


Abbildung 5.1: Vergleich der Leckstromdichte bei 1 V von gesputtertem ZrO₂ und SrZrO₃ in Abhängigkeit von der CET: Die gestrichelten Hilfslinien dienen der Visualisierung der Trends. Trotz des leicht höheren ϵ_r des kristallinen SrZrO₃ wurden mit kristallinem ZrO₂ die kleinste CET mit 1,2 nm erreicht, welche noch dem DRAM-Limit von $1 \cdot 10^{-7}$ A/cm² genügt. Mit beiden Materialien konnten wesentlich geringere CET unterhalb des DRAM-Limits erzielt werden, als sie theoretisch für SiO₂ (schwarze Datenpunkte) und Si₃N₄ (grüne Datenpunkte) möglich sind. Zur Berechnung der Daten des SiO₂ und Si₃N₄ wurde nur ein direkter Tunnelvorgang berücksichtigt (vgl. Unterabschnitt 2.1.1).

grenzen durch die gesamte Schicht verlaufen, was wiederum zu einer Reduktion der Leckströme führte. Die Erfolgsgeschichte für ZrO₂ geht noch einen Schritt weiter, da es in Verbindung mit TiN-Elektroden nicht nur eine „potenzielle“ Alternative darstellt, sondern auch von der Industrie in Kondensatorstrukturen eingesetzt wird, wie James (2010) anhand von untersuchten DRAM-Produkten klarstellt.

Als weitere alternative Dielektrika werden in der Literatur sehr umfangreich *Seltene Erden* diskutiert. Jedoch sind die Dielektrizitätszahlen der binären Oxide meist geringer als die des ZrO₂, weshalb sie zunehmend in ternären Verbindungen betrachtet wurden (Wiemer et al. 2012). Hierbei sind Dielektrizitätszahlen von mehr als 40 (La-Dotierung von ZrO₂) berichtet worden. Für deutlich höhere

Dielektrizitätszahlen von 100 und mehr werden vermehrt TiO₂ basierte Systeme untersucht. Vielversprechende Ergebnisse sind mit CaTiO₃ ($\epsilon_r \approx 93$, min. $CET = 1,3$ nm; Krause et al. (2011)), SrTiO₃ ($\epsilon_r = 50$ bis 100, min. $CET = 0,4$ nm; Pawlak et al. (2011)) oder Al-dotiertem TiO₂ ($\epsilon_r = 135$, min. $CET \leq 0,5$ nm; Hudec et al. (2011)) erreicht worden. Allerdings besitzen diese Materialien analog dem in Abbildung 2.4 gezeigten Trend eine deutlich kleinere Bandlücke als ZrO₂. Folglich muss ein neues Elektrodenmaterial mit einer höheren Austrittsarbeit als TiN verwendet werden, um vertretbare Leckstromdichten zu erhalten. Das sind typischerweise Edelmetalle und Edelmetallverbindungen wie Pt, Ru oder RuO₂. Das wiederum bedeutet auf der einen Seite einen erheblichen Aufwand zur Entwicklung industrieller Abscheideprozesse der neuartigen Dielektrika und Elektroden und auf der anderen Seite erhöhte Kosten durch die Verwendung von Edelmetall-Sputtertargets beziehungsweise -Präkursoren. Deshalb kann eine Einführung einer TiO₂ basierten Dielektrikafamilie in Verbindung mit Edelmetallelektroden nur für Technologieknoten in Frage kommen, die weiter in der Zukunft nach der ZrO₂-Ära liegen, wobei eine Prognose hierfür schwierig ist. Somit stehen diese Dielektrika nicht in direkter Konkurrenz zu den ZrO₂-basierten.

Um einen Ausblick auf Tätigkeiten zu geben, welche direkt an die hier vorgestellte Arbeit anschließen, ist zunächst festzustellen, dass der präsentierte Überblick zur Herstellung von ZrO₂ und SrZrO₃ mittels MBD und Sputterdeposition, die Optimierung der Dielektrika mithilfe nachträglicher thermischer Prozesse und die physikalische und elektrische Charakterisierung sowie die Interpretation der auftretenden Effekte die Basis liefern diese Dielektrika als dünne Schichten zu beherrschen und zuverlässig zu reproduzieren. Von diesem Punkt ausgehend ist es möglich weiterführende Experimente zu verwirklichen.

Nach der Kenntnis welche der kristallinen Phasen des ZrO₂ und des SrZrO₃ auftreten, könnte man nun gezielt versuchen diese zu manipulieren. Zum Beispiel wäre es interessant, die bei dünnen gesputterten Schichten auftretende tetragonale Phase des ZrO₂ so texturiert abzuscheiden, dass man die theoretisch vorhergesagte Anisotropie (vgl. Unterabschnitt 2.1.1) ausnutzt, um die potentielle Dielektrizitätszahl von 48 der [1,0,0]- und [0,1,0]-Richtungen einzustellen. Dies kann man eventuell durch eine geeignete Bodenelektrode, eine Dotierung des ZrO₂ oder Anpassung der Abscheidbedingungen erreichen. Ji und Rigsbee (2001) beschrieben zum Beispiel eine Texturierung unter Zuhilfenahme einer am Substrat angelegten Vorspannung. Auf ähnlich Weise ist es möglich die kristalline Phase des SrZrO₃ zu beeinflussen. Hier könnte es sich als lohnend herausstellen, durch veränderte Prozessbedingungen oder Dotanden das Kristallgitter weiter von der kubischen Ordnung weg in Richtung der

orthorhombischen oder tetragonalen zu drängen, denen eine hohe Dielektrizitätszahl (vgl. Unterabschnitt 2.1.1) vorhergesagt wurde.

Neben der Suche nach der optimalen Dielektrizitätszahl sind ebenso die Leckströme von Interesse. Wenn man ausschließlich direkte Tunnelprozesse berücksichtigt, dann ist das theoretische Limit der minimalen CET bei 1 V Vorspannung und einem Leckstrom von $1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ für amorphes 0,82 nm und kristallines ZrO_2 0,60 nm. Das heißt, an dieser Stelle ist noch Potential vorhanden. Trotz der hier getätigten umfangreichen Versuchsreihen sind die Möglichkeiten zur Verbesserung selbstredend mannigfaltig. Vorstellbar sind Veränderungen der nachträglichen Ausheilprozeduren bezüglich der verwendeten Atmosphären, Prozessdauern und Temperaturprofilen oder eine in-situ-Kompensation von Sauerstofffehlstellen durch reaktives Sputtern und Substratplasmen bzw. O_2 -Plasma unterstützte MBD. Zusätzlich könnten durch einen Wechsel des Elektrodenmaterials und einer dadurch verbundenen Erhöhung des Leitungsbandabstandes die Leckstromdichten gesenkt werden.

Dank der erfolgreichen Verifizierung des Ko-Verdampfens mit der MBD und des Ko-Sputterns als Möglichkeit zur Herstellung von ternären Oxiden ist der Weg bereitet, in den verwendeten Anlagen Oxide der verschiedensten Elemente und auch komplexere quaternäre Oxide auf ihre Eignung als alternative Dielektrika hin zu überprüfen.

Anhang

Die im Folgenden gezeigten Überlegungen und Anmerkungen sind zum Verständnis der dargestellten Ergebnisse und gezogenen Schlussfolgerung nicht zwingend notwendig. Jedoch unterstreichen sie die Gründlichkeit, mit der die Experimente durchgeführt wurden und somit auch die Verlässlichkeit der Resultate. Zusätzlich geben sie einige nützliche Hinweise, um die getätigten Experimente zu verifizieren und weiterführende Versuchsreihen zu unternehmen.

A.1 Reinigungsprozedur eines in Öl verpackten Sputtertargets

Ausgangsmaterialien für Vakuumabscheidungen, die mit der Luftatmosphäre oder Feuchtigkeit reagieren, werden von den Herstellern zum Schutz vor einer ungewollten Zersetzung üblicherweise in ein Mineralöl mit niedriger Viskosität verpackt. Bevor man solche Materialien in die Prozesskammern einbringt, müssen sie vollständig vom Öl befreit werden. Hierfür muss man geeignete Lösungsmittel verwenden, die wiederum nicht als Kontaminationsquelle im Vakuumsystem fungieren. In dieser Anleitung wird beschrieben, wie man ein in Öl verpacktes Sputtertarget soweit reinigt, dass es in eine Wachstumskammer eingebracht werden kann. Sie orientiert sich sehr stark an eine Anleitung der Kurt J. Lesker Company (Lesker 2005) und ist in großen Teilen eine freie Übersetzung in das Deutsche.

Als Lösungsmittel sollten nur solche gewählt werden, die ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Sie müssen frei von Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlor sein und sollten eine besonderes hohe Reinheit besitzen. Des Weiteren wird empfohlen sie ausschließlich in Glasflaschen zu lagern. Von der Verwendung von Kunststoffbehältern wird dringend abgeraten, da die Lösungsmittel die Polymere lösen können, welche nach dem Verdampfen der Lösungsmittel als Verunreinigung zurückbleiben. Typische Lösungsmittel sind Hexan, Heptan oder Isooctan. Für die Reinigung des Sr-Targets wurde n-Heptan (C_7H_{16}) verwendet, dessen Reinheit dem VLSI-Standard entspricht. Beim Umgang mit

organischen Lösungsmitteln gilt es die von ihnen ausgehende gesundheitliche Gefahr zu bedenken. Das bedeutet im einzelnen es ist unter allen Umständen darauf zu achten, dass:

- die Lösungsmitteldämpfe nicht eingeatmet werden,
- die Flüssigkeit nicht verschluckt wird,
- nicht mit der Haut in Berührung kommt,
- nicht in die Augen gerät,
- und die Dämpfe nicht in die Nähe von Heizplatten oder Flammen gebracht werden.

Deshalb sollte man aus Gründen des persönlichen Schutzes

- einen Abzug oder besser eine Glovebox verwenden,
- geeignete Schutzbrillen, Schürzen, Atemmasken
- sowie chemikalienfeste Schutzhandschuhe tragen.

Ablauf der Reinigungsprozedur

- Generell ist die Zeit, die das gereinigte Quellenmaterial der Luftatmosphäre ausgesetzt ist, so gering wie möglich zu halten. Deshalb wird empfohlen die Reinigung in einer luftdichten Glovebox mit einer Inertgasatmosphäre (idealerweise Argon) und leichtem Überdruck durchzuführen. Falls das nicht möglich ist, sollten die Arbeitsschritte unter einem Abzug möglichst schnell und dennoch besonnen absolviert werden, um die Zeit, die man das Quellenmaterial der Luft und sich selbst den Lösungsmitteldämpfen aussetzt, möglichst kurz zu halten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Glovebox mit einer Stickstoffatmosphäre genutzt.
- Vor der Reinigung muss man eine ausreichende Anzahl an chemisch und physikalisch sauberen Glasbehältern (Petrischalen, Bechergläser, ...), fusselfreien Tüchern, sauberen Zangen und Pinzetten zur Materialhandhabung und genügend Lösungsmittel bereit halten.

- Zur Vorreinigung des Quellenmaterials muss nicht zwangsläufig ein hochreines Lösungsmittel verwendet werden. Aus ökonomischen Gründe kann durchaus Lösungsmittel mit technischer Qualität genutzt werden. Hierfür sollten mindestens drei Glasbehälter mit technischem Lösungsmittel vorbereitet werden, in die das Quellenmaterial vollständig eingetaucht werden kann.
- Ebenso müssen mindestens drei Bäder mit hochreinem Lösungsmittel für die Hauptreinigung bereitgestellt werden, so dass nun mindestens 6 Bäder zur Verfügung stehen.
- Nach dem Öffnen der Verpackung wird überschüssiges Öl mit einem fusselfreien Tuch vom Quellenmaterial abgewischt.
- Direkt danach wird ohne zeitliche Verzögerung das Quellenmaterial vollständig in das erste technische Bad getaucht. Durch Rühren oder leichtes Schwenken kann das Lösen des Öls beschleunigt werden. Es ist zu beachten, dass während das Quellenmaterial im Lösungsmittelbad verbleibt, es vor einer Reaktion mit der Luft geschützt ist.
- Nach dem Entfernen des Materials aus dem technischen Bad, wird das verbleibende Lösungsmittel mit einem neuen Tuch abgewischt. Ein vollständiges Abtrocknen oder sogar Trockenblasen des Materials ist nicht empfohlen, da dies die Kontamination kaum reduziert, jedoch die Verweildauer in einer möglicherweise ungeschützten Umgebung erhöht.
- Sofort danach wird das Material in das zweite technische Bad eingetaucht und geschwenkt, gefolgt von Herausnehmen und Trocknen mit einem neuen Tuch.
- Sofort danach wird das Material in das dritte technische Bad eingetaucht und geschwenkt, gefolgt von Herausnehmen und Trocknen mit einem neuen Tuch.
- Sofort danach wird das Material in das erste hochreine Bad eingetaucht und geschwenkt, gefolgt von Herausnehmen und Trocknen mit einem neuen Tuch.

- Sofort danach wird das Material in das zweite hochreine Bad eingetaucht und geschwenkt, gefolgt von Herausnehmen und Trocknen mit einem neuen Tuch.
- Sofort danach wird das Material in das dritte hochreine Bad eingetaucht und geschwenkt. Nach dem Herausnehmen wird das Quellenmaterial so gut wie möglich mit einem neuen Tuch getrocknet und eventuell mit N_2 oder Ar trockengeblasen.
- Direkt nach der Reinigung wird das Quellenmaterial in die Vakuumkammer transferiert, welche mit einem Inertgas belüftet wurde und weiterhin ständig gespült wird, um die Konzentration der ungewollten Luftbestandteile so gering wie möglich zu halten.
- Nach dem Einbau wird die Kammer sofort abgepumpt. Handelt es sich wie im Falle dieser Arbeit um ein schnell reagierendes Sputtertarget, dann empfiehlt es sich das Target eine gewisse Zeit vorzusputtern, bevor man beginnt die eigentlichen Schichten abzuscheiden. Dadurch wird eine sich schnell bildende Oxidschicht an der Oberfläche abgetragen.

A.2 Zusätzliche Anmerkungen zur Abscheidung der Deckelektroden

In diesem Abschnitt werden zwei Hinweise bezüglich der Optimierung der Deckelektrodenabscheidung gegeben. Zum einen wird kurz auf den Transfer des Abscheidungsprozesses von einem externen Partner zu einer hausinternen Lösung und zum anderen auf die im Haus verwendeten Schattenmasken eingegangen.

Wie bereits in Abschnitt 3.4 erwähnt stand zu Beginn der Arbeiten, an den hier dargestellten Experimenten, keine eigene Abscheidemöglichkeit für strukturierte Deckelektroden zur Verfügung, so dass die Deposition bei dem externen Partner Siemens AG CT MM D2P München in Auftrag gegeben werden musste. Dieser Prozess wurde im Rahmen der Arbeit auf einen Namlab-internen übertragen. Dies ermöglichte eine Erhöhung des Durchsatzes, eine deutlich schnellere Bearbeitungszeit und die Kontrolle über den Abscheidungsprozess. Der letzte Punkt ist besonders wichtig, da zum Beispiel die Zeiten zwischen Herstellung der Dielektrika und Aufbringen der Elektroden einen Einfluss auf die Eigenschaften der Schichten zeigen können (vgl. Unterabschnitt 4.1.4 und Abschnitt 4.2.2). Nachdem der Prozess im Namlab etabliert war, wurde eine ZrO_2 -Probe geteilt und die Deckelektroden sowohl intern als auch von Siemens abgeschieden. Die elektrische Evaluation beider Probenstücke lieferte einerseits mit $(6,3 \pm 2,5) \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ (Namlab) und $(6,2 \pm 3,0) \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ (Siemens) übereinstimmende Leckstromdichten bei einer Spannung von 1 V und andererseits sehr ähnliche Kapazitätsdichten (siehe Abbildung A.1). Daraus folgt, dass beide Prozesse vergleichbare Resultate liefern und so der hausinterne Prozess bedenkenlos genutzt werden kann.

Die Entwicklung des Deckelektrodenabscheidungsprozesses beinhaltet zusätzlich die Optimierung der verwendeten Schattenmasken. Neben den in Abschnitt 3.4 bereits erwähnten Si-Masken wurden auch ca. $200 \mu\text{m}$ dünne Metallmasken getestet, um Abschattungseffekte während der Abscheidung vermindern zu können. Außer der höheren mechanischen Stabilität wäre die Herstellung solcher Masken durch Laserschneiden um einiges einfacher als der mehrstufige Ätzprozess inklusive mehrerer Photolithographieschritte für die Fabrikation der Si-Masken (siehe Abbildung 3.13). In Abbildung A.2 (a) und (b) sind zwei typische Beispiele der resultierenden Elektroden unter Verwendung einer durch Laserschneiden bearbeiteten Metallmaske dargestellt. Sie weichen deutlich sowohl in der Form als auch in der Fläche von der geplanten kreisförmigen Struktur mit einem Durchmesser von jeweils $110 \mu\text{m}$ und $200 \mu\text{m}$ ab. Hierdurch entstehen zwei

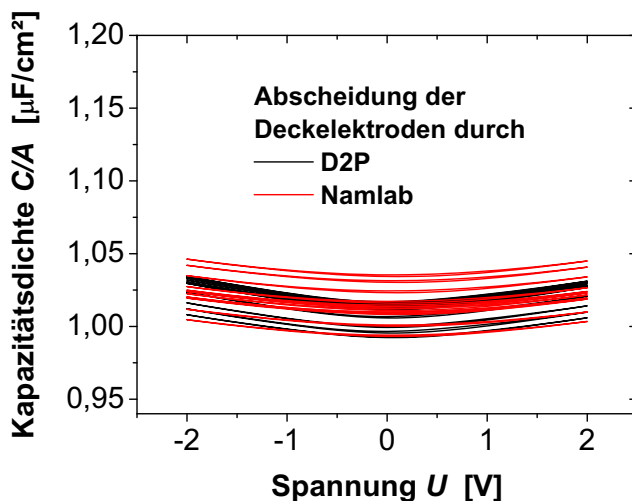


Abbildung A.1: Vergleich der Deckelektrodenabscheidung an der Namlab gGmbH (intern) und der Siemens AG CT MM D2P München (extern): Die spannungsabhängigen Kapazitätsmessungen wurden an 18 nm dickem, amorphem MBD-ZrO₂ durchgeführt. Die einzelnen Kurven entsprechen einzelnen Kondensatoren.

entscheidende Problematiken. Zum einen können die unregelmäßigen Strukturen zu ungewollten Kanteneffekten durch Felderhöhungen an Spitzen führen, welche durch die Wahl kreisförmiger Elektroden vermieden werden sollten. Zum anderen ist eine nachträglich Bestimmung der Kontaktfläche und demzufolge auch die elektrische Charakterisierung (vgl. Unterabschnitt 2.1.1 bzw. Unterabschnitt 3.5.5) sehr aufwendig. Zum Vergleich sind in Abbildung A.2 (c) und (d) zwei Beispiele einer erfolgreichen Abscheidung von Deckelektroden durch eine Si-Maske dargestellt. Sowohl Form als auch die Größe entsprechen mit akzeptablen Abweichungen dem geplanten Design (vgl. Tabelle 3.2 und Abbildung 3.12). Folglich wurde der Einsatz von Metallmasken für die hausinterne Abscheidung verworfen und ausschließlich die optimierten Si-Masken verwendet.

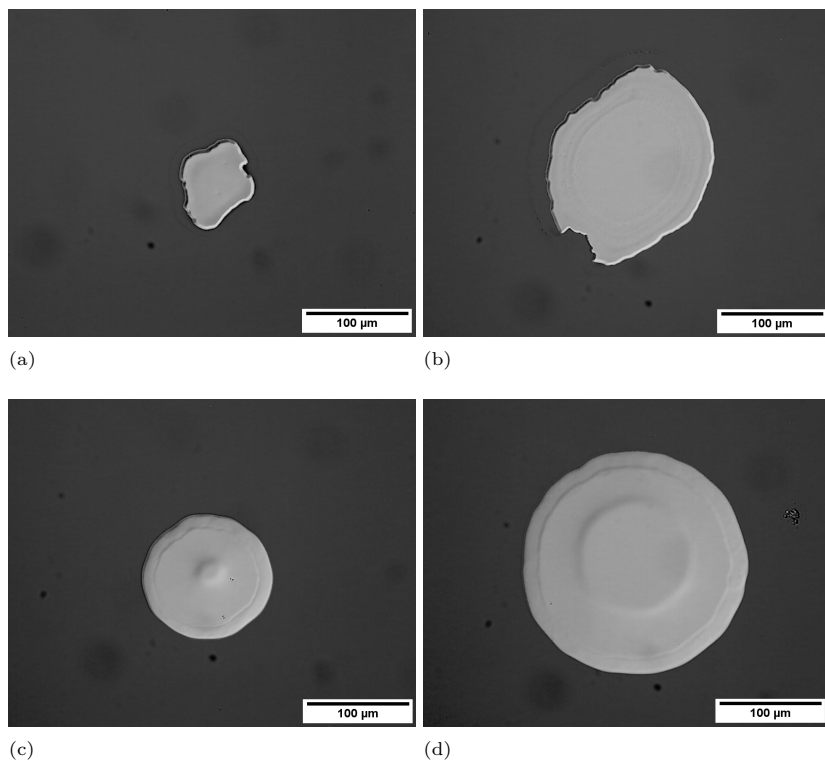


Abbildung A.2: Lichtmikroskopbilder von Al-Deckelektroden hergestellt unter Verwendung von Schattenmasken: Die Anwendung von Metallmasken, die mittels Laserbearbeitung hergestellt wurden, führte zu nicht zufriedenstellenden Formen und Größen der Elektroden ((a) und (b)), während der Einsatz einer Si-Maske in nutzbare Elektroden ((c) und (d)) resultierte. Die nominellen Durchmesser der Kontakte in (a) und (c) sollte $110\text{ }\mu\text{m}$, bzw. der in (b) und (d) $200\text{ }\mu\text{m}$ betragen.

A.3 Weitere Betrachtungen zur spannungsabhängigen Kapazitätsmessung

A.3.1 Die Wahl zwischen Parallel- oder Serienmodell

Bereits in Abschnitt 3.5.5 wurde erwähnt, dass eine reale Kondensatorstruktur durch ein Ersatzschaltbild einer Parallelschaltung eines idealen Kondensators der Kapazität C mit einem Leitwert G und eines dazu in Reihe gesetzten Widerstandes R (siehe Abbildung A.3 (a)) beschrieben werden kann. Ebenso wurde angesprochen, dass viele kommerziell erhältliche Kapazitätsmessgeräte, unter anderen auch das in dieser Arbeit verwendete, eine Vereinfachung des Ersatzschaltbildes auf eine reine Reihenschaltung (Teilbild (b)) oder Parallelschaltung (Teilbild (c)) verlangen. Eine Umrechnung des ursprünglichen Schaltbildes in die vereinfachten Varianten ist unter Einbeziehung der Frequenz f anhand der folgenden Gleichung möglich:

$$C_P = \frac{C}{(1 + RG)^2 + (2\pi fC)^2}; G_P = \frac{G(1 + RG) + R(2\pi fC)^2}{(1 + RG)^2 + (2\pi fRC)^2} \quad (\text{A.1})$$

$$C_S = C \left(1 + \left(\frac{G}{2\pi fC} \right)^2 \right); R_S = R + \frac{1}{G(1 + (2\pi fC/G)^2)} \quad (\text{A.2})$$

Eine Herleitung dieser Gleichungen ist in Schroder (2006) zu finden. Die verwendeten Größen entsprechen den Kapazitäten, Widerständen und Leitwerten in Abbildung A.3. Der in Abschnitt 3.5.5 eingeführte Dissipationsfaktor berechnet sich nach Schroder (2006) zu:

$$D = \frac{G_P}{2\pi fC_P} \quad (\text{A.3})$$

Setzt man nun für ein Experiment typische Werte einer Kapazität von $C = 0,3 \text{ nF}$, eines seriellen Widerstandes von $R = 400 \, \Omega$ und eine Messfrequenz von $f = 100 \text{ kHz}$ in die oben genannten Gleichungen ein, dann ergibt sich die in Abbildung A.4 (a) gezeigte Abhängigkeit der parallelen C_P bzw. seriellen Kapazität C_S von dem Leitwert G . Ist G klein, sprich die Leckströme des Kondensators gering, wird sowohl durch das Parallelmodell als auch durch des Serienmodell annähernd die wahre Kapazität C des realen Kondensators wiedergegeben. Steigen der Leckströme und somit auch der Leitwert ist dies nicht mehr der Fall, so dass die Kapazität mit dem Serienmodell überschätzt und mit dem Parallelmo-

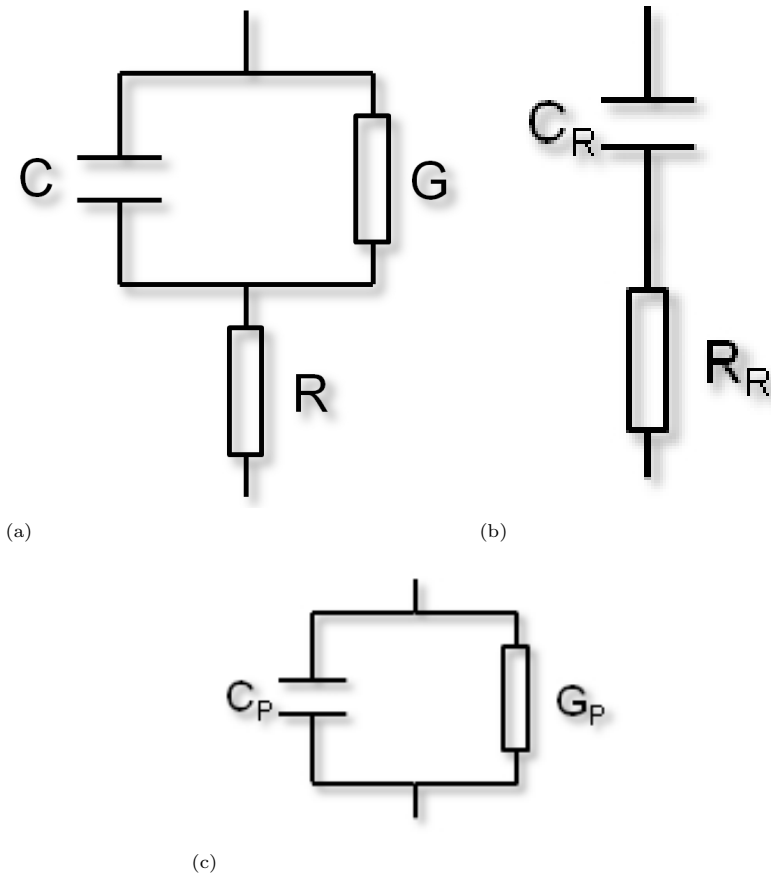
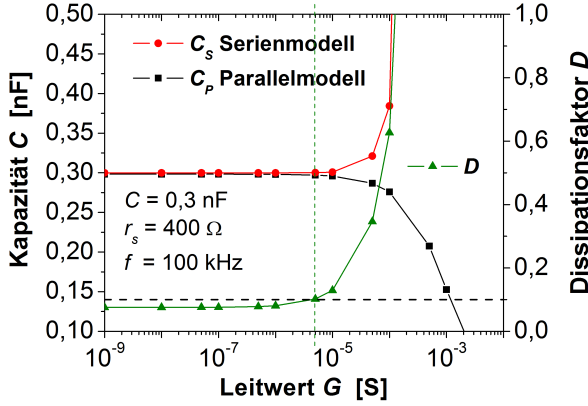
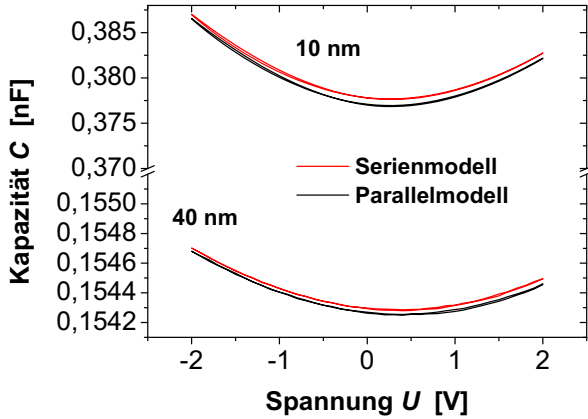


Abbildung A.3: (a) Ersatzschaltbild eines realen Kondensators. (b) Ersatzschaltbild des Serien-Modells einer Kapazitätsmessung. (c) Ersatzschaltbild des Parallelmodells einer Kapazitätsmessung.



(a)



(b)

Abbildung A.4: Wahl der passenden Ersatzschaltbildvereinfachung: (a) Die Abhängigkeit der Kapazitäten C_P und C_S sowie des Dissipationsfaktors D sind im Abhängigkeit des Leitwertes G (vgl. Abbildung A.3) dargestellt und wurden anhand der Gleichungen A.1, A.2, A.3 und den im Diagramm angegebenen Werten errechnet. Sie entsprechen einer Standardmessung. Steigt der Leitwert G zu stark an, kann sowohl durch das Parallelmodell als auch durch das Serienmodell die reale Kapazität C nicht korrekt wiedergegeben werden. (b) Die Wahl des Parallel- bzw. Serienmodell hat kaum Einfluss auf die Kapazitäts-Spannungskurven dicker bzw. dünner, gesputterter $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Kondensatoren.

dell unterschätzt wird. An der senkrechten, gestrichelten, grünen Linie beträgt die Abweichung der C_P in diesem Rechenbeispiel ca. 1 %, gleichzeitig ist der Dissipationsfaktor D auf etwa 0,1 angestiegen. Demzufolge wurde die Auswertung der gemessenen Kondensatorstrukturen auf solche mit einem D kleiner 0,1 beschränkt, um den Messfehler durch die Annahme der vereinfachten Modelle gering zu halten. Der Vergleich der beiden Modelle an realen Kondensatoren zeigte sowohl für hohe Kapazitäten als auf niedrige Kapazität kaum einen Unterschied (siehe Abbildung A.4 (b)). Aufgrund der Gleichwertigkeit wurde für die Gesamtheit der Kapazitätsbestimmungen im Rahmen dieser Arbeit das Parallelmodell festgelegt.

A.3.2 Verzögerungszeit

Im Abschnitt 3.5.5 wurde bereits angesprochen, dass für die Strom-Spannungsmessungen eine Verzögerungszeit von 2 s zwischen dem Anlegen der Spannung und der eigentliche Messung der Leckströme im Dielektrikum gewählt wurde, um eventuellen Relaxationsströmen Sorge zu tragen. Nun stellte sich im Zusammenhang mit den Kapazitätsmessungen die Frage, ob solch eine Verzögerungszeit in diesem Fall nicht obsolet ist, da bei der verwendeten Messmethode ein Wechselspannungssignal eingeprägt wurde (vgl. Abschnitt 3.5.5) und so ohnehin ein ständiger Lade- und Entladestrom fließt. Hierzu wurden an jeweils einer Beispielprobe mit einer 10 nm (hohe Kapazitäten) und 40 nm (niedrige Kapazitäten) dicken, gesputterten SrZrO_3 -Schicht Kapazitäts-Spannungsmessungen mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten durchgeführt (siehe Abbildung A.5). Es zeigte sich, dass die Variation der Verzögerungszeit unabhängig von der jeweiligen Kapazität der Kondensatoren keinerlei Einfluss auf die resultierenden Messkurven ausübt. Demzufolge wurde sie auf 0,1 s festgelegt, wodurch die gesamte Messzeit pro Probe deutlich verkürzt werden konnte.

A.3.3 Die Notwendigkeit einer Rückseitenmetallisierung

In dieser Arbeit wurden die Kondensatorstrukturen, wie sie in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt sind, für die elektrische Evaluierung stets über die Rückseite des Substrates kontaktiert (vgl. Unterabschnitt 3.5.5 Abbildung 3.17). Ist der elektrische Kontakt zwischen dem Probenhalter (dem sogenannten *Chuck*) und der Rückseite des Substrates nur mäßig, dann wird durch den Kontaktwi-

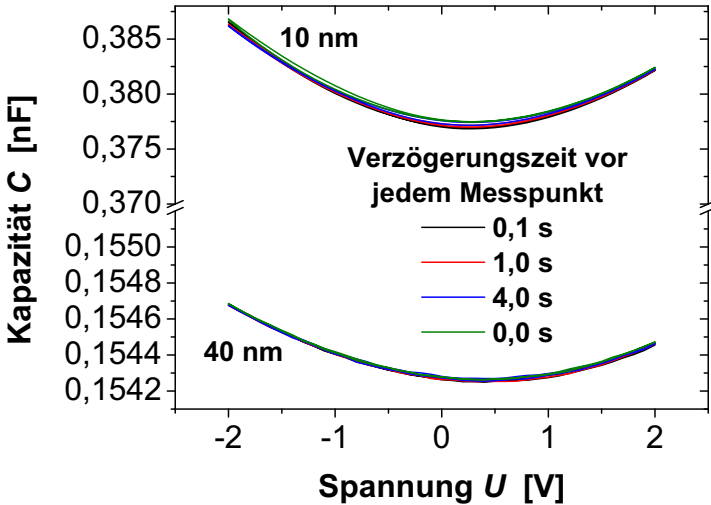


Abbildung A.5: Spannungsabhängige Kapazitätsmessungen je eines Kondensators einer 10 nm bzw. 40 nm dicken Schicht aus amorphem, gesputtertem $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$: Eine Variation der Verzögerungszeit zwischen dem Anlegen der Spannung und der Aufnahme des Messwertes hat keinen Einfluss auf die resultierende Kapazitäts-Spannungsmesskurve unabhängig von der Kapazität. Die Kapazitätsachse ist unterbrochen, um die Messwerte einer 10 bzw. 40 nm dicken Schicht in einem Diagramm darstellen zu können.

derstand der in Abbildung A.3 (a) in Reihe dargestellte Widerstand R erhöht bzw. es bildet sich eine parasitäre Kapazität aus. Beides kann sich negativ auf die Kapazitäts-Spannungsmessungen auswirken und im schlimmsten Fall zu einer Fehlbestimmung der Kapazität des zu testenden Kondensators führen. In Abbildung A.6 (a) ist ein Beispiel einer solchen Kapazitätsmessung an einer amorphen $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -Probe (Schichtdicke: 31 nm), bei der das Si-Substrat im direkten Kontakt mit dem metallischen Probenhalter stand, dargestellt. Deutlich wird hier eine sehr starke Streuung der gemessenen Kapazitäten unterschiedlicher Kondensatoren einer Probe. Anhand des Dissipationsfaktor D (vgl. Unterabschnitt 3.5.5) in Teilbild (c) (schwarz) wird offenkundig, dass nur eine geringe Anzahl an Kondensatoren das weiter oben festgelegte Kriterium von $D < 0,1$ erfüllt und für eine zuverlässige Bestimmung der Kapazität herangezogen werden können. Dieses Problem kann gelöst werden, indem man auf die Rückseite des Substrates eine metallische Schicht aufdampft. In Abbildung A.6 (b) bzw. (c) sind die Kapazitätsdichten bzw. die Dissipationsfaktoren (grün) der

selben Probe mit einer 250 nm dicken Al-Schicht als Rückseitenmetallisierung dargestellt. Durch die zusätzliche Metallschicht sinken die Dissipationsfaktoren auf weit unter 0,1 ab und die Kapazitätsdichten steigen leicht an, wobei die Streuung sehr stark verringert wurde. Offensichtlich führte bei der Probe ohne metallischer Rückseite ein unzureichender Kontakt zwischen Probenhalter und Substrat zu einer Verfälschung der Kapazitätsmessung. Demzufolge war eine Extraktion der Dielektrizitätszahl aus dem CET-Schichtdicken-Diagramm (vgl. Unterabschnitt 2.1.1) mit einer nur bedingten Aussagekraft verbunden (siehe Abbildung A.6 (d) schwarze Datenpunkte). Nach der Rückseitenmetallisierung folgen die Messpunkte dem erwarteten linearen Trend, wodurch eine Bestimmung des ϵ_r ermöglicht wurde. Demnach war es für die in dieser Arbeit gezeigten Messungen unabdingbar die Rückseite der Substrate zu metallisieren, um den elektrischen Kontakt zum Probenhalter des Probers zu verbessern und so parasitäre Kapazitäten bzw. inakzeptabel hohe Kontaktwiderstände zu vermeiden.

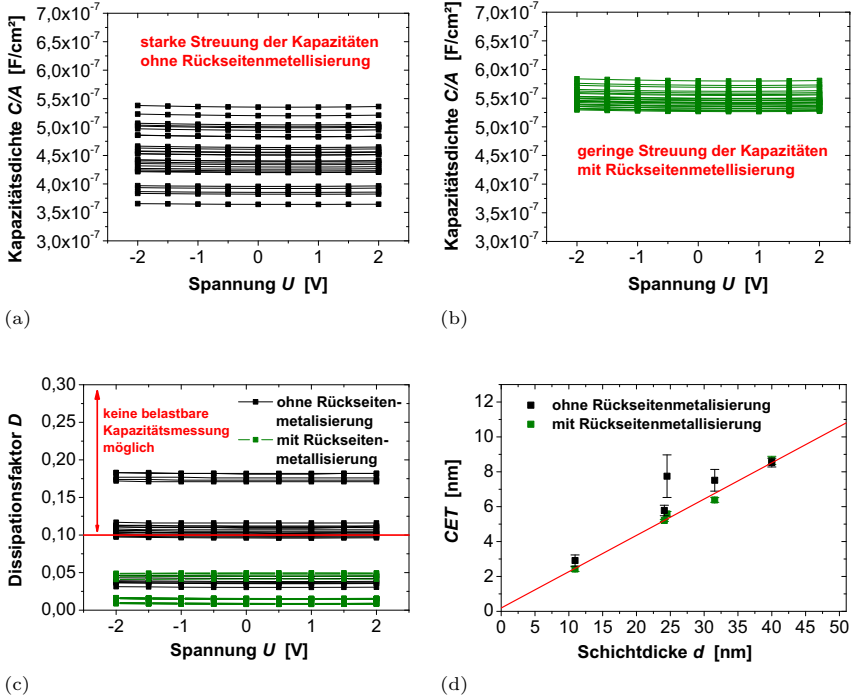


Abbildung A.6: Auswirkung einer Rückseitenmetallisierung des Substrates auf die Kapazitätsmessung: Die Flächenkapazität mehrerer Kondensatoren je Probe (31 nm amorphes $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$) ohne Rückseitenmetallisierung (a) und mit Rückseitenmetallisierung (b) sind spannungsabhängig dargestellt. Ohne Rückseitenmetallisierung ist die Streuung der Kapazitätsdichten der einzelnen Kondensatoren sehr stark. Durch Aufbringen einer 250 nm dicken Al-Schicht auf die Rückseite des Substrates wird die Streuung stark reduziert. (c) Die Dissipationsfaktoren der Kondensatoren beider Proben sind ebenfalls spannungsabhängig dargestellt und sinken deutlich im Falle der metallisierten Probe. (d) Durch das Beseitigen der parasitären Kapazitäten bzw. hohen Kontaktwiderstände zwischen Probenhalter und Substrat werden die CETs des amorphen $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ richtig bestimmt und erlauben so eine Extraktion der Dielektrizitätszahl aus dem CET-Schichtdicken-Diagramm.

Literaturverzeichnis

- [Ahtee et al. 1978] AHTEE, M.; GLAZER, A. M.; HEWAT, A. W.: High-temperature phases of SrZrO_3 . In: *Acta Crystallographica Section B* 34 (1978), Nr. 3, S. 752–758. – URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740878004008>
- [Akyildiz et al. 2011] AKYILDIZ, Oncu; OREN, Ersin; OGURTANI, Tarik: Mesoscopic nonequilibrium thermodynamics treatment of the grain boundary thermal grooving induced by the anisotropic surface drift diffusion. In: *Journal of Materials Science* 46 (2011), S. 6054–6064. – URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-011-5567-8>
- [Amisi et al. 2012] AMISI, Safari; BOUSQUET, Eric; KATCHO, Karume; GHOSZ, Philippe: First-principles study of structural and vibrational properties of SrZrO_3 . In: *Phys. Rev. B* 85 (2012), Februar, S. 064112. – URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.064112>
- [Balk 1995] BALK, P.: Dielectrics in microelectronics - problems and perspectives. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 187 (1995), S. 1 – 9. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309395001034>
- [BESTEC 2008] BESTEC: *UHV- Compatible Sputter-Cluster for Oxides and Metals*. Carl-Scheele-Str. 14, 12489 Berlin, Germany: BESTEC GmbH (Firma), 2008
- [Bierwagen et al. 2007] BIERWAGEN, O.; GEELHAAR, L.; GAY, X.; PIEŠIŅŠ, M.; RIECHERT, H.; JOBST, B.; RUCKI, A.: Leakage currents at crystallites in ZrAl_xO_y thin films measured by conductive atomic-force microscopy. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 23, S. 232901. – URL <http://link.aip.org/link/?APL/90/232901/1>

- [Binh et al. 1976] BINH, Vu T.; CHAUDIER, M; COUTURIER, J.C; UZAN, R; DRECHSLER, M: Grain boundary groove evolutions by surface self-diffusion on a plane and on a wire. In: *Surface Science* 57 (1976), Nr. 1, S. 184 – 204. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960287690176X>
- [Bohr 1995] BOHR, M.T.: Interconnect scaling-the real limiter to high performance ULSI. In: *International Electron Devices Meeting*, Dezember 1995, S. 241 –244
- [Carlsson und L. 1967] CARLSSON; L.: High-temperature phase transitions in SrZrO₃. In: *Acta Crystallographica* 23 (1967), Nr. 6, S. 901–905. – URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X67004013>
- [Cavalcante et al. 2007] CAVALCANTE, L.S.; SIMOES, A.Z.; SCZANCOSKI, J.C.; LONGO, V.M.; ERLO, R.; ESCOTE, M.T.; LONGO, E.; VARELA, J.A.: SrZrO₃ powders obtained by chemical method: Synthesis, characterization and optical absorption behaviour. In: *Solid State Sciences* 9 (2007), Nr. 11, S. 1020 – 1027. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255807001811>
- [Chen et al. 2003] CHEN, Changhong; ZHU, Weiguang; YU, Ting; CHEN, Xiaofeng; YAO, Xi: Preparation of metal-organic decomposition-derived strontium zirconate dielectric thin films. In: *Applied Surface Science* 211 (2003), Nr. 1-4, S. 244 – 249. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433203002423>
- [Davies et al. 1999] DAVIES, R.A.; ISLAM, M.S.; GALE, J.D.: Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates. In: *Solid State Ionics* 126 (1999), Nr. 3-4, S. 323 – 335. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273899002441>
- [Depla et al. 2010] DEPLA, D.; MAHIEU, S.; GREENE, J.E.: Chapter 5 - Sputter Deposition Processes. In: MARTIN, Peter M. (Hrsg.): *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Third Edition. Boston : William Andrew Publishing, 2010, S. 253 – 296. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815520313000053>. – ISBN 978-0-8155-2031-3
- [Desai 1987] DESAI, P. D.: Thermodynamic properties of titanium. In: *International Journal of Thermophysics* 8 (1987), S. 781–794. – URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00500794>

- [Durá und López de la Torre 2008] DURÁ, O.J.; LÓPEZ DE LA TORRE, M.A.: X-ray diffraction line profile analysis of mechanically alloyed nanocrystalline YSZ. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008), Nr. 4, S. 045408. – URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/41/i=4/a=045408>
- [Falcone 1988] FALCONE, Giovanni: Sputtering transport theory: The mean energy. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), Oktober, S. 6398–6401. – URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.6398>
- [Garvie 1965] GARVIE, Ronald C.: The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. In: *The Journal of Physical Chemistry* 69 (1965), Nr. 4, S. 1238–1243. – URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100888a024>
- [Grifoni et al. 1997] GRIFONI, Luciano; MASSIMI, Paolo; FAMA', Fabrizio: Si₃N₄ thickness and its oxidation time influence on O/N/O DRAM cell performance. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 216 (1997), S. 202 – 208. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309397001865>
- [Grill und Patel 2001] GRILL, A.; PATEL, V.: Ultralow-k dielectrics prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 6, S. 803–805. – URL <http://link.aip.org/link/?APL/79/803/1>
- [Gröning 2002] GRÖNING, Pierangelo: Chapter 4 - Cold plasma processes in surface science and technology. In: NALWA, Hari S. (Hrsg.): *Handbook of Thin Films*. Burlington : Academic Press, 2002, S. 219 – 260. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780125129084500072>. – ISBN 978-0-12-512908-4
- [Grube et al. 2011] GRUBE, Matthias; MARTIN, Dominik; WEBER, Walter M.; MIKOLAJICK, Thomas; BIERWAGEN, Oliver; GEELHAAR, Lutz; RIECHERT, Henning: Applicability of molecular beam deposition for the growth of high-k oxides. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 29 (2011), Januar, Nr. 1, S. 01AC05
- [Havemann et al. 1998] HAVEMANN, R. H.; JAIN, M. K.; LIST, R. S.; RALSTON, A. R.; JIN, W-Y. Shih C.; CHANG, M. C.; ZIELINSKI, E. M.; DIXIT, G. A.; SINGH, A.; RUSSELL, S. W.; GAYNOR, J. F.; MCKERROW, A. J.; LEE, W. W.:

- Overview Of Process Integration Issues For Low K Dielectrics. In: *MRS Proceedings* Bd. 511, 1998, S. 3
- [Herman und Sitter 1989] HERMAN, M. A.; SITTER, H.: *Springer Series in Material Science*. Bd. 7: *Molecular Beam Epitaxy*. Springer-Verlag, 1989
- [Homma 1998] HOMMA, Tetsuya: Low dielectric constant materials and methods for interlayer dielectric films in ultralarge-scale integrated circuit multilevel interconnections. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 23 (1998), Nr. 6, S. 243 – 285. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X98000126>
- [Howard et al. 1988] HOWARD, C. J.; HILL, R. J.; REICHERT, B. E.: Structures of ZrO₂ polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction. In: *Acta Crystallographica Section B* 44 (1988), April, Nr. 2, S. 116–120. – URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768187010279>
- [Hudec et al. 2011] HUDEC, Boris; HUSEKOVÁ, Kristína; TARRE, Aivar; HAN, Jeong H.; HAN, Sora; ROSOVÁ, Alica; LEE, Woongkyu; KASIKOV, Aarne; SONG, Seul J.; AARIK, Jaan; HWANG, Cheol S.; FRÖHLICH, Karol: Electrical properties of TiO₂-based MIM capacitors deposited by TiCl₄ and TTIP based atomic layer deposition processes. In: *Microelectronic Engineering* 88 (2011), Nr. 7, S. 1514 – 1516. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931711003182>
- [ITRS 2011] ITRS: *International Technology Roadmap for Semiconductors*. 2011. – URL www.itrs.net
- [Izyumskaya et al. 2009] IZYUMSKAYA, N.; ALIVOV, Y.; MORKOC, H.: Oxides, Oxides, and More Oxides: High- κ Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics. In: *Critical Reviews In Solid State And Materials Sciences* 34 (2009), Nr. 3-4, S. 89–179
- [James 2010] JAMES, D.: Recent innovations in DRAM manufacturing. In: *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC), 2010 IEEE/SEMI*, Juli 2010, S. 264 – 269
- [Jegert et al. 2010] JEGERT, Gunther; KERSCH, Alfred; WEINREICH, Wenke; SCHROEDER, Uwe; LUGLI, Paolo: Modeling of leakage currents in high-kappa

- dielectrics: Three-dimensional approach via kinetic Monte Carlo. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Februar, Nr. 6, S. 062113
- [Jeong et al. 2005] JEONG, S.H.; BAE, I.S.; SHIN, Y.S.; LEE, S.-B.; KWAK, H.-T.; BOO, J.-H.: Physical and electrical properties of ZrO₂ and YSZ high-k gate dielectric thin films grown by RF magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 475 (2005), Nr. 1-2, S. 354 – 358. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609004009484>
- [Ji und Rigsbee 2001] JI, Z.; RIGSBEE, J. M.: Growth of highly textured yttria-stabilized zirconia thin film by reactive magnetron sputtering. In: *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001), S. 611–613. – URL <http://dx.doi.org/10.1023/A:1010961115476>
- [Kasai und Kakudo 2005] KASAI, Nobutami; KAKUDO, Masao: X-Ray Scattering, Interference and Diffraction. In: CASTLEMAN, A.W. J. (Hrsg.); TOENNIES, J.P. (Hrsg.); ZINTH, W. (Hrsg.): *X-Ray Diffraction by Macromolecules* Bd. 80. Springer Berlin Heidelberg, 2005, S. 15–44. – URL http://dx.doi.org/10.1007/3-540-28353-6_2. – ISBN 978-3-540-28353-9
- [Katz 1971] KATZ, Gerald: X-Ray Diffraction Powder Pattern of Metastable Cubic ZrO₂. In: *Journal of the American Ceramic Society* 54 (1971), Nr. 10, S. 531–531. – URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12197.x>
- [Kaus et al. 2006] KAUS, Ingeborg; DAHL, Paul I.; MASTIN, Johann; GRANDE, Tor; EINARSRUD, Mari-Ann: Synthesis and Characterization of Nanocrystalline YSZ Powder by Smoldering Combustion Synthesis. In: *Journal of Nanomaterials* 2006 (2006), S. 49283
- [Keithley 2010] KEITHLEY: *Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System Reference Manual*. 4200-901-01 Rev. M. 28775 Aurora Road, Cleveland, Ohio 44139, USA: Keithley Instruments, Inc. (Firma), September 2010
- [Kennedy et al. 1999] KENNEDY, Brendan J.; HOWARD, Christopher J.; CHAKOUMAKOS, Bryan C.: High-temperature phase transitions in SrZrO₃. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Februar, Nr. 6, S. 4023. – URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.4023>

- [Kersch und Fischer 2009] KERSCH, Alfred; FISCHER, Dominik: Phase stability and dielectric constant of ABO_3 perovskites from first principles. In: *J. Appl. Phys.* 106 (2009), Juli, Nr. 1, S. 014105. – URL <http://link.aip.org/link/?JAP/106/014105/1>
- [Kington et al. 2000] KINGON, A. I.; MARIA, J. P.; STREIFFER, S. K.: Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices. In: *Nature* 406 (2000), Nr. 6799, S. 1032–1038
- [Kittel 2006] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Oldenburg Verlag München Wien, 2006
- [Kittl et al. 2009] KITTL, J.A.; OPSOMER, K.; POPOVICI, M.; MENOU, N.; KACZER, B.; WANG, X.P.; ADELMANN, C.; PAWLAK, M.A.; TOMIDA, K.; ROTH-SCHILD, A.; GOVOREANU, B.; DEGRAEVE, R.; SCHAEKERS, M.; ZAHID, M.; DELABIE, A.; MEERSCHAUT, J.; POLSPOEL, W.; CLIMA, S.; POURTOIS, G.; KNAEPEN, W.; DETAVERNIER, C.; AFANAS'EV, V.V.; BLOMBERG, T.; PIERREUX, D.; SWERTS, J.; FISCHER, P.; MAES, J.W.; MANGER, D.; VANDERVOORST, W.; CONARD, T.; FRANQUET, A.; FAVIA, P.; BENDER, H.; BRIJS, B.; ELSHOCHT, S. V.; JURCZAK, M.; HOUDT, J. V.; WOUTERS, D.J.: High-k dielectrics for future generation memory devices (Invited Paper). In: *Micro-electronic Engineering* 86 (2009), Nr. 7-9, S. 1789 – 1795. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931709002044>
- [Kotecki 1997] KOTECKI, David E.: A review of high dielectric materials for DRAM capacitors. In: *Integrated Ferroelectrics* 16 (1997), Nr. 1-4, S. 1–19. – URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10584589708013025>
- [Krause et al. 2011] KRAUSE, A.; WEBER, W.; JAHN, A.; RICHTER, K.; POHL, D.; RELLINGHAUS, B.; SCHROEDER, U.; HEITMANN, J.; MIKOLAJICK, T.: Evaluation of the electrical and physical properties of thin calcium titanate high-k insulators for capacitor applications. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 29 (2011), Januar, Nr. 1, S. 01AC07
- [Kumomi und Shi 2002] KUMOMI, Hideya; SHI, Frank G.: Chapter 6 - Fundamentals for the formation and structure control of thin films: Nucleation, growth, solid-state transformations. In: NALWA, Hari S. (Hrsg.): *Handbook of Thin Films*. Burlington : Academic Press, 2002, S. 319 – 373. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780125129084500096>. – ISBN 978-0-12-512908-4

- [Lazzarini et al. 2008] LAZZARINI, Laura; NASI, Lucia; GRILLO, Vincenzo: Transmission electron microscopy techniques for imaging and compositional evaluation in semiconductor heterostructures. In: LAMBERTI, C. (Hrsg.): *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*. Elsevier, 2008, Kap. 5, S. 133–173
- [Lesker 2005] LESKER: *Protocol for Cleaning Deposition Materials Shipped in Oil*. 1925 Route 51, Clairton, PA 15025-3681, USA: Kurt J. Lesker Company (Firma), 2005. – URL http://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/Cleaning_OilCovered_Materials.cfm?pgid=0#
- [Ling et al. 2002] LING, Hui-Qin; LI, Ai-Dong; WU, Di; TANG, Yue-Feng; LIU, Zhi-Guo; MING, Nai-Ben: Fabrication and characterization of SrZrO₃ thin films prepared by sol-gel. In: *Materials Chemistry and Physics* 75 (2002), Nr. 1-3, S. 170 – 173. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058402000494>
- [Lu et al. 2003] LU, X.B.; SHI, G.H.; WEBB, J.F.; LIU, Z.G.: Dielectric properties of SrZrO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 77 (2003), Nr. 3, S. 481–484. – URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-002-1469-6>
- [Lucovsky et al. 2005] LUCOVSKY, G.; FULTON, C.C.; ZHANG, Y.; ZOU, Y.; LUNING, J.; EDGE, L.F.; WHITTEN, J.L.; NEMANICH, R.J.; ADE, H.; SCHLOM, D.G.; AFANASEV, V.V.; STESMANS, A.; ZOLLNER, S.; TRIYOSO, D.; ROGERS, B.R.: Conduction band-edge States associated with the removal of d-state degeneracies by the Jahn-Teller effect. In: *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 5 (2005), März, Nr. 1, S. 65 – 83
- [Lupina et al. 2009] LUPINA, G.; DABROWSKI, J.; DUDEK, P.; KOZLOWSKI, G.; ZAUMSEIL, P.; LIPPERT, G.; FURSENKO, O.; BAUER, J.; BARISTIRAN, C.; COSTINA, I.; MUSSIG, H.-J.; OBERBECK, L.; SCHRODER, U.: Dielectric constant and leakage of BaZrO₃ films. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), Nr. 15, S. 152903. – URL <http://link.aip.org/link/?APL/94/152903/1>
- [Lutterotti und Scardi 1990] LUTTEROTTI, L.; SCARDI, P.: Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld method. In: *Journal of Applied Crystallography* 23 (1990), August, Nr. 4, S. 246–252. – URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889890002382>

- [Lutterotti 2011] LUTTEROTTI, Lucca: *MAUD - Materials Analysis Using Diffraction Version 2.33*. 2011. – URL <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
- [Martin et al. 2009] MARTIN, Dominik; GRUBE, Matthias; WEBER, Walter M.; RÜSTIG, Jürgen; BIERWAGEN, Oliver; GEELHAAR, Lutz; RIECHERT, Henning: Local charge transport in nanoscale amorphous and crystalline regions of high-k $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}$ thin films. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 14, S. 142906
- [Martin et al. 2011] MARTIN, Dominik; GRUBE, Matthias; WEINREICH, Wenke; MUELLER, Johannes; WILDE, Lutz; ERBEN, Elke; WEBER, Walter M.; HEITMANN, Johannes; SCHROEDER, Uwe; MIKOLAJICK, Thomas; RIECHERT, Henning: Macroscopic and microscopic electrical characterizations of high-k ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ metal-insulator-metal structures. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 29 (2011), Januar, Nr. 1, S. 01AC02
- [Mattox 1998] MATTOX, Donald M.: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Westwood, NJ : William Andrew Publishing, 1998. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815514220500103>. – ISBN 978-0-8155-1422-0
- [McGuire 1994] MCGUIRE, Gary E.: Characterization of Thin Films and Coatings. In: BUNSHAH, Rointan F. (Hrsg.): *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. 2nd Edition. NOYES PUBLICATIONS, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1994, Kap. 15 Characterization of Thin Films and Coatings
- [McKenna et al. 2011] MCKENNA, K.; SHLUGER, A.; IGLESIAS, V.; PORTI, M.; NAFRÍA, M.; LANZA, M.; BERSUKER, G.: Grain boundary mediated leakage current in polycrystalline HfO_2 films. In: *Microelectronic Engineering* 88 (2011), Nr. 7, S. 1272 – 1275. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931711002838>
- [McKenna und Shluger 2009] MCKENNA, Keith; SHLUGER, Alexander: The interaction of oxygen vacancies with grain boundaries in monoclinic HfO_2 . In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 22, S. 222111. – URL <http://link.aip.org/link/?APL/95/222111/1>
- [Monaghan et al. 2009] MONAGHAN, S.; CHERKAOU, K.; O'CONNOR, E.; DJARRA, V.; HURLEY, P. K.; OBERBECK, L.; TOIS, E.; WILDE, L.; TEICHERT,

- S.: TiN/ZrO₂/Ti/Al Metal-Insulator-Metal Capacitors With Subnanometer CET Using ALD-Deposited ZrO₂ for DRAM Applications. In: *Ieee Electron Device Letters* 30 (2009), Nr. 3, S. 219–221
- [Mullins 1957] MULLINS, W. W.: Theory of thermal growing. In: *Journal of Applied Physics* 28 (1957), S. 333
- [Navrotsky 2005] NAVROTSKY, Alexandra: Thermochemical insights into refractory ceramic materials based on oxides with large tetravalent cations. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), Nr. 19, S. 1883–1890. – URL <http://dx.doi.org/10.1039/B417143H>
- [Nolting 2004] NOLTING, Wolfgang: Elektrostatik. In: *Grundkurs Theoretische Physik 3*. Springer Berlin Heidelberg, 2004 (Springer-Lehrbuch), S. 49–158. – URL http://dx.doi.org/10.1007/3-540-35076-4_2. – ISBN 978-3-540-35076-7
- [Ohring 2002] OHRING, Milton: *Materials Science of Thin Films*. Second Edition. San Diego : Academic Press, 2002. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780125249751500069>. – ISBN 978-0-12-524975-1
- [Parker 1985] PARKER, E. H. C.: *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*. Plenum Press, New York, 1985
- [Pawlak et al. 2011] PAWLAK, M. A.; KACZER, B.; KIM, M.-S.; POPOVICI, M.; SWERTS, J.; WANG, W.-C.; OPSOMER, K.; FAVIA, P.; TOMIDA, K.; BELMONTE, A.; GOVOREANU, B.; VRANCKEN, C.; DEMEURISSE, C.; BENDER, H.; AFANAS'EV, V. V.; DEBUSSCHERE, I.; ALTIMIME, L.; KITTL, J. A.: Impact of bottom electrode and Sr_xTi_yO_z film formation on physical and electrical properties of metal-insulator-metal capacitors. In: *Applied Physics Letters* 98 (2011), Nr. 18, S. 182902. – URL <http://link.aip.org/link/?APL/98/182902/1>
- [PDF 2011] PDF: *Powder Diffraction File (PDF) Database*. International Centre for Diffraction Data (ICDD). 2011
- [Pitcher et al. 2005] PITCHER, Michael W.; USHAKOV, Sergey V.; NAVROTSKY, Alexandra; WOODFIELD, Brian F.; LI, Guangshe; BOERIO-GOATES, Juliana; TISSUE, Brian M.: Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia. In: *Journal*

- of the American Ceramic Society* 88 (2005), Nr. 1, S. 160–167. – URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00031.x>
- [Rietveld 1967] RIETVELD, H. M.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. In: *Acta Crystallographica* 22 (1967), Januar, Nr. 1, S. 151–152. – URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
- [Rignanese et al. 2001] RIGNANESE, G.-M.; DETRAUX, F.; GONZE, X.; PASQUARELLO, Alfredo: First-principles study of dynamical and dielectric properties of tetragonal zirconia. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), August, S. 134301. – URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.134301>
- [Robertson 2004] ROBERTSON, J.: High dielectric constant oxides. In: *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 28 (2004), Dezember, Nr. 3, S. 265–291. – URL <http://dx.doi.org/10.1051/epjap:2004206>
- [Robertson 2006] ROBERTSON, J.: High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. In: *Reports On Progress In Physics* 69 (2006), Nr. 2, S. 327–396
- [Robertson 2000] ROBERTSON, John: Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 18 (2000), Mai, Nr. 3, S. 1785–1791. – URL <http://link.aip.org/link/?JVb/18/1785/1>
- [Rossnagel 2001] ROSSNAGEL, Stephen: 8 - Sputtering and Sputter Deposition. In: SESHAN, Krisna (Hrsg.): *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*. Second Edition. Norwich, NY : William Andrew Publishing, 2001, S. 319 – 348. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815514428500134>. – ISBN 978-0-8155-1442-8
- [Saino 2004] SAINO, Kanta: Progress and Issues in Dielectric Materials for sub-100nm DRAM Technology. In: SINGH, R. (Hrsg.): *1st International Symposium on Dielectrics for Nanosystems: Materials Science, Processing, Reliability, and Manufacturing*, 2004, S. 159
- [Schroder 2006] SCHRODER, Dieter K.: *Semiconductor Material and Device Characterization*. 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2006

- [Schroeder et al. 2009] SCHROEDER, Uwe; WEINREICH, Wenke; ERBEN, Elke; MUELLER, Johannes; WILDE, Lutz; HEITMANN, Johannes; AGAIBY, Rimoon; ZHOU, Dayu; JEGERT, Gunter; KERSCH, Alfred: Detailed Correlation of Electrical and Breakdown Characteristics to the Structural Properties of ALD Grown HfO_2 - and ZrO_2 -based Capacitor Dielectrics. In: *ECS Transactions* 25 (2009), Nr. 4, S. 357–366. – URL <http://link.aip.org/link/abstract/ECSTF8/v25/i4/p357/s1>
- [Schuster und Gobel 1995] SCHUSTER, M; GOBEL, H: Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 28 (1995), Nr. 4A, S. A270. – URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/28/i=4A/a=053>
- [Spieß et al. 2009a] SPIESS, Lothar; TEICHERT, Gerd; SCHWARZER, Robert; BEHNKEN, Herfried; GENZEL, Christoph: Beugung von Röntgenstrahlung. In: *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 2009, S. 41–94. – URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8349-9434-9_3. – ISBN 978-3-8349-9434-9
- [Spieß et al. 2009b] SPIESS, Lothar; TEICHERT, Gerd; SCHWARZER, Robert; BEHNKEN, Herfried; GENZEL, Christoph: Mathematische Beschreibung von Röntgenbeugungsdiagrammen. In: *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 2009, S. 273–294. – URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8349-9434-9_8. – ISBN 978-3-8349-9434-9
- [Spieß et al. 2009c] SPIESS, Lothar; TEICHERT, Gerd; SCHWARZER, Robert; BEHNKEN, Herfried; GENZEL, Christoph: Methoden der Röntgenbeugung. In: *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 2009, S. 155–216. – URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8349-9434-9_5. – ISBN 978-3-8349-9434-9
- [Spieß et al. 2009d] SPIESS, Lothar; TEICHERT, Gerd; SCHWARZER, Robert; BEHNKEN, Herfried; GENZEL, Christoph: Untersuchungen an dünnen Schichten. In: *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 2009, S. 453–486. – URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8349-9434-9_13. – ISBN 978-3-8349-9434-9
- [Subbarao et al. 1974] SUBBARAO, E. C.; MAITI, H. S.; SRIVASTAVA, K. K.: Martensitic transformation in zirconia. In: *physica status solidi (a)* 21 (1974), Nr. 1, S. 9–40. – URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210210102>

- [Tang et al. 2009] TANG, Chunhong; LU, Xiaomei; HUANG, Fengzhen; WU, Xiaobo; CAI, Wei; ZHU, Jinsong: Structural and electric properties of SrZrO₃ thin films with different annealing conditions. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), März, Nr. 6, S. 061632
- [Tatsuoka und Koga 2011] TATSUOKA, Tomoyuki; KOGA, Nobuyoshi: Effect of Atmospheric Water Vapor on the Thermally Induced Crystallization in Zirconia Gel. In: *Journal of the American Ceramic Society* 95 (2011), Nr. 2, S. 557–564. – URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04924.x>
- [Thompson 2002] THOMPSON, M.W.: Atomic collision cascades in solids. In: *Vacuum* 66 (2002), Nr. 2, S. 99 – 114. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X02001793>
- [Thornton und Greene 1994] THORNTON, John A.; GREENE, J.E.: Chapter 5 - Sputter Deposition Processes. In: BUNSHAH, Rontan F. (Hrsg.): *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Second Edition. Noyes Publications, 1994, S. 253 – 296. – ISBN 978-0-8155-2031-3
- [Vali 2008a] VALI, R.: Band structure and dielectric properties of orthorhombic SrZrO₃. In: *Solid State Communications* 145 (2008), Nr. 9-10, S. 497 – 501. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109807008526>
- [Vali 2008b] VALI, R.: Lattice dynamics of cubic SrZrO₃. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008), Nr. 4, S. 876 – 879. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369707005665>
- [Waser 2003] WASER, Rainer (Hrsg.): *Nanoelectronics and Information Technology*. Wiley-VCH, 2003
- [Wiemer et al. 2012] WIEMER, C.; LAMAGNA, L.; FANCIULLI, M.: Atomic layer deposition of rare-earth-based binary and ternary oxides for microelectronic applications. In: *Semiconductor Science and Technology* 27 (2012), Juli, Nr. 7, S. 074013
- [Wilk et al. 2001] WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M.: High-kappa gate dielectrics: Current status and materials properties considerations.

- In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), Nr. 10, S. 5243–5275. – URL <http://link.aip.org/link/?JAP/89/5243/1>
- [Wu et al. 2008] WU, Mo; ALIVOV, Y.; MORKOŞ, Hadis: High- κ dielectrics and advanced channel concepts for Si MOSFET. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 19 (2008), S. 915–951. – URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-008-9713-2>
- [Yamaguchi et al. 1980] YAMAGUCHI, T.; KOMATSU, Y.; OTOBE, T.; MURAKAMI, Y.: Newly Developed Ternary (Ca,Sr,Ba) Zirconate Ceramic System For Microwave Resonators. In: *Ferroelectrics* 27 (1980), Nr. 1-4, S. 273–276
- [Yanev et al. 2008] YANEV, Vasil; ROMMEL, Mathias; LEMBERGER, Martin; PETERSEN, Silke; AMON, Brigitte; ERLBACHER, Tobias; BAUER, Anton J.; RYSEL, Heiner; PASKALEVA, Albena; WEINREICH, Wenke; FACHMANN, Christian; HEITMANN, Johannes; SCHROEDER, Uwe: Tunneling atomic-force microscopy as a highly sensitive mapping tool for the characterization of film morphology in thin high-k dielectrics. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 25, S. 252910. – URL <http://link.aip.org/link/?APL/92/252910/1>
- [Yang et al. 2003] YANG, Chang S.; YU, Young-Hun; LEE, Kwang-Man; LEE, Heon-Ju; CHOI, Chi K.: The influence of carbon content in carbon-doped silicon oxide film by thermal treatment. In: *Thin Solid Films* 435 (2003), Nr. 1-2, S. 165 – 169. – URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609003003560>
- [Zacharias und Streitenberger 2000] ZACHARIAS, M.; STREITENBERGER, P.: Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), September, S. 8391–8396. – URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.8391>
- [Zhao et al. 2001] ZHAO, C; ROEBBEN, G; BENDER, H; YOUNG, E; HAUKKA, S; HOUSSA, M; NAILI, M; DE GENDT, S; HEYNS, M; VAN DER BIEST, O: In situ crystallisation in ZrO₂ thin films during high temperature X-ray diffraction. In: *Microelectronics Reliability* 41 (2001), Juli, Nr. 7, S. 995–998
- [Zhao et al. 2005] ZHAO, Xinyuan; CERESOLI, Davide; VANDERBILT, David: Structural, electronic, and dielectric properties of amorphous ZrO₂ from ab initio molecular dynamics. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Februar, Nr. 8, S. 085107. – URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.085107>

- [Zhao und Vanderbilt 2002] ZHAO, Xinyuan; VANDERBILT, David: Phonons and lattice dielectric properties of zirconia. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), Januar, Nr. 7, S. 075105. – URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.075105>
- [Zhou et al. 2009] ZHOU, Y; SASAKI, K; KAWAE, T; MORIMOTO, A: Thickness dependence of the structural and dielectric properties of epitaxial ZrO₂ films grown by limited reaction sputtering. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009), Nr. 20, S. 205406. – URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=20/a=205406>
- [Zhu und Liu 2004] ZHU, J.; LIU, Z.G.: Structure and dielectric properties of ultra-thin ZrO₂ films for high- κ gate dielectric application prepared by pulsed laser deposition. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 78 (2004), Nr. 5, S. 741–744. – URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-002-2025-0>
- [Ziegler et al. 2011] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; ZIEGLER, M. D.: *S R I M - The Stopping and Range of Ions in Matter*. 2011. – URL <http://www.srim.org/>

Publikationsliste

Journale:

Investigation of zirconium oxide based high-k dielectrics for future memory applications

M. Grube, D. Martin, W. M. Weber, O. Bierwagen, L. Geelhaar und H. Riechert, Proc. IEEE 2009 3rd International Conference on Signals, Circuits and Systems(SCS) (2009), DOI: 10.1109/ICSCS.2009.5412231.

Local charge transport in nanoscale amorphous and crystalline regions of high-k $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}$ thin films

D. Martin, M. Grube, W. M. Weber, J. Rüstig, O. Bierwagen, L. Geelhaar und H. Riechert, Applied Physics Letters, **95** 142906 (2009), DOI: 10.1063/1.3243987.

Applicability of molecular beam deposition for the growth of high-k oxides

M. Grube, D. Martin, W. M. Weber, T. Mikolajick, O. Bierwagen, L. Geelhaar und H. Riechert, Journal of Vacuum Science and Technology B, **29** 01AC05 (2011), DOI: 10.1116/1.3526718.

Phase stabilization of sputtered strontium zirconate

M. Grube, D. Martin, W. M. Weber, T. Mikolajick und H. Riechert, Microelectronic Engineering **88** 1326 (2011), DOI: 10.1016/j.mee.2011.03.154.

Influence of composition and bottom electrode properties on the local conductivity of $\text{TiN}/\text{HfTiO}_2$ and $\text{TiN}/\text{Ru}/\text{HfTiO}_2$ stacks

D. Martin, M. Grube, P. Reinig, L. Oberbeck, J. Heitmann, W. M. Weber, T. Mikolajick und H. Riechert, Applied Physics Letters, **98** 012901 (2011), DOI: 10.1063/1.3533802.

Macroscopic and microscopic electrical characterizations of high-k ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ metal-insulator-metal structures

D. Martin, M. Grube, W. Weinreich, J. Müller, L. Wilde, E. Erben, W. M. We-

ber, J. Heitmann, U. Schröder, T. Mikolajick und H. Riechert, Journal of Vacuum Science and Technology B, **29** 01AC02 (2011), DOI: 10.1116/1.3523397.

Molecular beam deposited zirconium dioxide as a high-kappa dielectric for future GaN based power devices

A. Freese, M. Grube, A. Wachowiak, M. Geidel, B. Adolphi, S. Schmult und T. Mikolajick, Journal of Vacuum Science and Technology B, **31** 03C111 (2013), DOI: 10.1116/1.4793764.

Mesoscopic analysis of leakage current suppression in $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanolaminates

D. Martin, M. Grube, W. Weinreich, J. Müller, W. M. Weber, U. Schröder, H. Riechert, und T. Mikolajick, Journal of Applied Physics, **113** 194103 (2013), DOI: 10.1063/1.4804670.

Structural and dielectric properties of sputtered $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$

M. Grube, D. Martin, W. M. Weber, T. Mikolajick und H. Riechert, Journal of Applied Physics, **113** 224107 (2013), DOI: 10.1063/1.4811226.

Konferenzbeiträge:

MBD of high-k dielectrics for DRAM application

L. Geelhaar, O. Bierwagen, M. Grube, D. Martin und H. Riechert, Deutscher MBE-Workshop, Jülich, Deutschland 2007.

Investigation of $(\text{SrO})_x(\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ high-k dielectrics deposited by molecular beam deposition

M. Grube, O. Bierwagen, D. Martin, L. Geelhaar und H. Riechert, DPG Frühjahrstagung, Berlin, Deutschland (2008).

Leakage spot evolution in thin $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}$ -films observed by conductive atomic force microscopy (CAFM)

D. Martin, O. Bierwagen, M. Grube, L. Geelhaar und H. Riechert, DPG Frühjahrstagung, Berlin, Deutschland (2008).

ZrO_2 and $(\text{SrO})_x(\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ thin films deposited by MBD for use in metal insulator metal capacitors

M. Grube, O. Bierwagen, D. Martin, L. Geelhaar und H. Riechert, MRS Spring Meeting, San Francisco, USA (2008).

CAFM studies of leakage spot evolution in thin $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}$ -films

D. Martin, O. Bierwagen, M. Grube, L. Geelhaar und H. Riechert, MRS Spring Meeting, San Francisco, USA (2008).

Growth and characterization of $(\text{SrO})_x(\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ thin films as high-k dielectric for memory application

M. Grube, O. Bierwagen, D. Martin, L. Geelhaar und H. Riechert, 15th Workshop of dielectrics in microelectronics(WoDiM2008), Bad Saarow, Deutschland (2008).

Conductive atomic force microscopy studies of leakage spot evolution in thin $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}$ -films

D. Martin, O. Bierwagen, M. Grube, L. Geelhaar und H. Riechert, 15th Workshop of dielectrics in microelectronics(WoDiM2008), Bad Saarow, Deutschland (2008).

Characterization of $(\text{SrO})_x(\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ thin films for use in metal insulator metal capacitors

M. Grube, O. Bierwagen, D. Martin, L. Geelhaar und H. Riechert, DPG Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland (2009).

Conductive atomic force microscopy studies of leakage spot evolution in thin $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}$ -films

D. Martin, O. Bierwagen, M. Grube, L. Geelhaar und H. Riechert, DPG Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland (2009).

Growth and, physical and electrical investigation of $(\text{SrO})_x(\text{ZrO}_2)_{(1-x)}$ as high-k dielectric for future memory application

M. Grube, D. Martin, O. Bierwagen, W. M. Weber. L. Geelhaar und H. Riechert, EMRS Spring Meeting, Straßburg, Frankreich (2009).

Direct comparison of the local conductance at crystallites in $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}$ high-k films observed by conductive atomic force microscopy

D. Martin, M. Grube, O. Bierwagen, W. M. Weber. L. Geelhaar und H. Riechert, EMRS Spring Meeting, Straßburg, Frankreich (2009).

Molecular beam deposition of $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ as a potential high-k dielectric for future metal-insulator-metal capacitor applications

M. Grube, D. Martin, W. Weber, L. Geelhaar und H. Riechert, 16th International Workshop on Oxide Electronics(WOE16), Tarragona, Spanien (2009).

Influence of composition and bottom electrodes on the local conduction of amorphous $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ and nanocrystalline $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}$ investigated by conductive atomic force microscopy

D. Martin, M. Grube, W. M. Weber, P. Reinig, L. Geelhaar und H. Riechert, 16th International Workshop on Oxide Electronics(WOE16), Tarragona, Spanien (2009).

Investigation of Zirconium Oxide Based High-k Dielectrics for Future Memory Applications

D. Martin, M. Grube, W. M. Weber, O. Bierwagen, L. Geelhaar und H. Riechert, IEEE 2009 3rd International Conference on Signals, Circuits and Systems(SCS), Djerba, Tunesien (2009).

A comparison of $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ and ZrO_2 as potential high-k dielectric for future memory applications

M. Grube, D. Martin, W. M. Weber, T. Mikolajick, L. Geelhaar und H. Riechert, DPG Frühjahrstagung Regensburg, Deutschland (2010).

Nanoscale analysis of the electric properties of ultra thin ZrO_2 -, $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}$ - and $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -films

D. Martin, M. Grube, E. Erben, W. Weinreich , U. Schroeder, L. Geelhaar, W. M. Weber, H. Riechert und T. Mikolajick, DPG Frühjahrstagung Regensburg, Deutschland (2010).

Improvement of dielectric properties of $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ grown by Molecular Beam Deposition and Sputtering

M. Grube , D. Martin, W. M. Weber, T. Mikolajick, L. Geelhaar und H. Riechert, 16th Workshop of Dielectrics in Microelectronics(WoDiM2010), Bratislava, Slovakei (2010).

Macroscopic and microscopic electrical characterization of high-k ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ metal insulator-metal structures

D. Martin, M. Grube, W. Weinreich , J. Müller, L. Wilde, E. Erben, W. M. Weber, U. Schroeder, T. Mikolajick und H. Riechert, 16th Workshop of Dielectrics in Microelectronics(WoDiM2010), Bratislava, Slovakei (2010).

Improvement of dielectric properties of $\text{Sr}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_y$ -grown by Molecular Beam Deposition and Sputtering

M. Grube , D. Martin, W. M. Weber, T. Mikolajick, L. Geelhaar und H. Riechert, DPG Frühjahrstagung 2011, Dresden, Deutschland (2011).

Local I-V characteristics of high-k ultra-thin ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -films
D. Martin, M. Grube, E. Erben, J. Müller, W. Weinreich, U. Schröder, L. Geelhaar, W. M. Weber, T. Mikolajick und H. Riechert, DPG Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland (2011).

Phase stabilization of sputtered strontium zirconate

M. Grube, D. Martin, W. M. Weber, T. Mikolajick und H. Riechert, 17th Conference on Insulating Films on Semiconductors(INFOS2011), Grenoble, Frankreich (2011).

Spatially Resolved Studies of Leakage Currents in High-k Dielectric Thin-Films for DRAM Application

D. Martin, M. Grube, W. M. Weber, W. Weinreich, J. Müller, H. Riechert und T. Mikolajick, NanoZeit SEMICON Europa, Dresden, Deutschland (2012).

CaTiO_3 als Hoch-Epsilon Dielektrikum für Kondensatoranwendungen

A. Krause, M. Grube, W. M. Weber, U. Schröder und T. Mikolajick, III. Innovationsworkshop „Energiespeicherung und deren zukünftige Applikationen: Physikalische Speichertechnologien“, Leucora Uni Halle-Wittenberg, Deutschland (2012).

Molecular beam deposited ZrO_2 on GaN and Si/TiN: A comparison

A. Freese, M. Grube, M. Geidel, B. Adolphi, A. Wachowiak, S. Schmult und T. Mikolajick, Deutscher MBE-Workshop, Hannover, Germany, (2012).

Molecular beam deposited ZrO_2 as high-k dielectric for future GaN based power devices

A. Freese, M. Grube, M. Geidel, B. Adolphi, A. Wachowiak, S. Schmult und T. Mikolajick, 29th North American Molecular Beam Epitaxy Conference (NAMBE2012), Stone Mountain Park, USA, (2012).

Improvement of the leakage current density of ZrO_2 based alternative high-k dielectrics

M. Grube, D. Martin, W. M. Weber, T. Mikolajick und H. Riechert, 43rd IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference (SISC), San Diego, USA (2012).

Danksagung

Auch wenn diese Dissertation in selbstständiger Arbeit angefertigt wurde, erfuhr ich dennoch während der Promotionszeit Unterstützung, sei es nun in fachlicher, technischer, wirtschaftlicher oder moralischer Hinsicht. Für diese Hilfestellung möchte ich mich an dieser Stelle herzlichst bedanken.

In erste Linie danke ich Prof. Dr. Henning Riechert, der mich nicht nur für die Arbeit an der Namlab gGmbH gewinnen konnte und als mein Doktorvater die Promotion erst ermöglichte, sondern mir besonders in Zeiten der großen wirtschaftlichen Ungewissheit den Rücken gestärkte und zu jedem Zeitpunkt für eine gesicherte Durchführung der Promotion seiner Doktoranden sorgte. Dafür zolle ich ihm besondere Anerkennung.

Ebenso bin ich selbstverständlich Prof. Dr. Thomas Mikolajick und der Namlab gGmbH, einerseits für das Fortsetzen der Betreuung und andererseits für das zur Verfügung stellen der Ressourcen und somit das Gewähren der Möglichkeit, die nötigen Experimente durchzuführen, zu Dank verpflichtet.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Lutz Geelhaar und Dr. Walter M. Weber für deren wissenschaftliche Betreuung und Anleitung, wodurch sie merklich für das Vorantreiben der Arbeit sorgten.

Auch möchte ich mich bei den externen Analysepartnern wie Dr. Lutz Hillmann von Infineon Dresden (TEM), Dr. Lutz Wilde vom Fraunhofer CNT (TEM, HT-GID, XRR), sowie Dr. Manfred Schuster, Dr. Matthias Honal, Barbara Jobst und Dr. Fenna Bleyl von der Siemens CT (XRR,RFA) für die zahlreichen Analysen bedanken, die am Namlab nicht zur Verfügung standen oder später erst etabliert wurden. Zusätzlich möchte ich hier die Kollegen der externen Kooperationspartner wie das IHP in Frankfurt(Oder) bzw. das IHM der TU Dresden erwähnen und die geführten wissenschaftlichen Diskussionen sowie die getätigten Referenzexperimente honorieren.

Nicht vergessen möchte ich meine Kollegen vom Namlab, denen ich eine gute Zusammenarbeit in den Laboren, anregende Diskussionen und viele schöne Momente verdanke. Besonders erwähnen möchte ich hierbei meinen Mitstreiter der ersten Stunde Dominik Martin und das Namlab-Team der Prä-Qimonda-Insolvenz, welche auch in Zeiten geringer Belegschaftsstärke und der starken finanziellen Turbulenzen die Namlab-Fahnen hochhielten.

Ein weiteres herzliches Dankeschön gilt Petra Böhme, Annett Freese, Helge Wylezich, André Heinzig und Andreas Krause für das gewissenhafte Korrigieren der vielen kleinen Rechtschreibfehler. Zuletzt möchte ich mich noch bei meiner

Familie bedanken, die es mir ohne Klagen nachgesehen hat, dass ich ihr während der Anfertigung dieser Arbeit nicht die gewohnte Beachtung geschenkt habe.

Sollte ich wider Erwarten doch jemanden vergessen haben, möge sie oder er mir es nachsehen und sich trotzdem angesprochen fühlen.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Dresden, den 20.12.2012

Matthias Grube